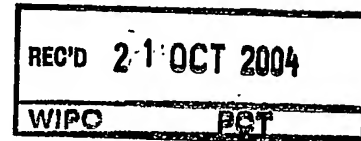


BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung



Aktenzeichen: 103 28 627.6

Anmeldetag: 26. Juni 2003

Anmelder/Inhaber: COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH,
65926 Frankfurt/DE

Bezeichnung: Neue Materialien für die Elektroumineszenz

IPC: C 08 G, C 08 C, C 09 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 23. August 2004
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident
Im Auftrag

Agurks

c03011

25. Juni 2003

kd/ws

f:\b4lsp\lspanm\ws000095.rtf

COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH
Industriepark Höchst, Geb. F 821

D-65926 Frankfurt am Main

Neue Materialien für die Elektrolumineszenz

Beschreibung

5 Neue Materialien für die Elektrolumineszenz

Seit ca. 12 Jahren läuft eine breit angelegte Forschung zur Kommerzialisierung von Anzeige- und Beleuchtungselementen auf Basis polymerer (organischer) Leuchtdioden (PLEDs). Ausgelöst wurde diese Entwicklung durch die Grundlagenentwicklungen, welche in EP 423 283 (WO 90/13148) offenbart sind. Seit kurzem ist auch ein erstes Produkt in Form einer kleineren Anzeige (in einem Rasterapparat der Fa. PHILIPS N.V.) auf dem Markt erhältlich. Allerdings sind immer noch deutliche Verbesserungen nötig, um diese Displays zu einer echten Konkurrenz zu den derzeit Markt beherrschenden Flüssigkristallanzeigen (LCD) zu machen bzw. diese zu überflügeln. Vor allem ist es hierbei erforderlich, Verbindungen für alle Emissionsfarben (Rot, Grün, Blau) zur Verfügung zu stellen, die den Anforderungen des Marktes (Effizienz, operative Lebensdauer und Betriebsspannung, um die wichtigsten zu nennen) gerecht werden.

20 Als Polymere für vollfarbige Anzeigeelemente (sog. Full-Colour-Displays) wurden verschiedene Materialklassen vorgeschlagen bzw. entwickelt. So kommen Polyfluorenderivate, wie beispielsweise in EP-A-0 842 208, WO 99/54385, WO 00/22027, WO 00/22026 und WO 00/46321 offenbart werden, in Betracht. Des Weiteren sind auch Poly-Spirofluoren-Derivate, wie in EP-A-0 707 020, EP-A-0 894 107 und der nicht offen gelegten Anmeldeschrift DE 10143353.0 offenbart, eine Möglichkeit. Auch Polymere, die eine Kombination der beiden erstgenannten Strukturelemente enthalten, wie in WO 02/077060 offenbart, wurden bereits vorgeschlagen. Im Allgemeinen sind für derartigen Einsatz Polymere, welche Poly-para-Phenylen (PPP) als Strukturelement enthalten, möglich. Neben den oben bereits genannten Klassen kommen hier beispielsweise auch die so genannten Leiter-PPPs ("Ladder-PPPs" = L-PPP) (z. B. gemäß WO 92/18552), die Poly-Tetrahydropyrene (z. B. gemäß EP-A-699699), aber auch Ansa-Strukturen enthaltende PPPs (z. B. gemäß EP-A-690086) in Frage.

Des Weiteren wird berichtet, dass das Einfügen bestimmter Arylaminogruppierungen eine Verbesserung der Eigenschaften ergibt: WO 99/54385 und DE-A-19846767 beschreiben Polyfluorene, deren Effizienz und Einsatzspannung verbessert werden können, indem Derivate von Triphenylamin, Tetraphenyl-p-diaminobenzol, Tetraphenyl-4,4'-diaminobiphenyl oder substituierte Diarylaminoeinheiten in die Hauptkette der entsprechenden Polymere mit einpolymerisiert werden. WO 01/66618 beschreibt Copolymere, welche neben Aryleinheiten auch spezielle Triaryl-amino- bzw. Tetraaryl-p-diaminoarylen-Einheiten in der Hauptkette enthalten. DE 10304819.7 beschreibt, dass die Verwendung bestimmter Carbazoleinheiten in verringerter Betriebsspannung resultiert.

Eine weitere Entwicklung, die sich seit einigen Jahren vor allem auf dem Gebiet der „Small molecule“-Displays abzeichnet, ist der Einsatz von Materialien, die aus dem Triplett-Zustand Licht emittieren können und die somit Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen (M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* 1999, 75, 4-6). Diese Verbindungen werden im Folgenden als „Triplett-Emitter“ bezeichnet.

Aus theoretischen Spin-statistischen Überlegungen ist unter Verwendung solcher Triplett-Emitter eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Ob sich diese Entwicklung allerdings durchsetzen wird, hängt stark davon ab, ob entsprechende Device-Kompositionen gefunden werden können, die diese Vorteile (Triplett-Emission = Phosphoreszenz gegenüber Singulett-Emission = Fluoreszenz) auch in OLEDs umsetzen können. Als wesentliche Bedingungen für die praktische Anwendung sind hier insbesondere effizienter Energieübertrag auf den Triplett-Emitter (und damit verbunden effiziente Lichtemission), eine hohe operative Lebensdauer und eine niedrige Einsatz- und Betriebsspannung, um mobile Applikationen zu ermöglichen, zu nennen.

In letzter Zeit gibt es intensive Bemühungen, sich die Vorteile der aufdampfbaren niedermolekularen Triplett-Emitter auch für Polymeranwendungen zu Nutze zu machen. So werden so genannte Hybrid-Device-Strukturen erwo-gen, die die Vorteile der "Small-molecule"-OLEDs mit denen der Polymer-OLEDs (= PLEDs) verbinden und die durch Mischen des Triplett-Emitters in das Polymer entstehen. Andererseits kann der Triplett-Emitter selber auch kovalent an das Polymer gebunden werden.

Beide Methoden haben den Vorteil, dass die Verbindungen auf dem Substrat weiterverarbeitet werden können und dass kein teurer und aufwändiger Aufdampfprozess wie für Devices auf Basis niedermolekularer Verbindungen erforderlich ist. Das Aufbringen aus Lösung (v. a. mit Hilfe hochauflösender Druckverfahren) wird langfristig deutliche Vorteile gegenüber dem heute gängigen Vakuum-Verdampfungsprozess aufweisen, v. a. hinsichtlich Skalierbarkeit, Strukturierbarkeit, Beschichtungseffizienz und Ökonomie.

Triplett-Emitter, die die nötige Löslichkeit zum Einmischen aufweisen, werden beispielsweise in der Anmeldeschrift DE 10238903.9 offenbart. Jedoch ist auch hierfür ein geeignetes Matrix-Material notwendig, das einen effizienten Energietransfer auf den Triplett-Emitter ermöglicht.

Bekannt und Stand der Technik ist weiterhin, dass Blends (Mischungen) nicht konjugierter Polymere wie zum Beispiel PVK (Poly-Vinylcarbazol) mit metallorganischen Triplett-Emittern in effizienter Elektrolumineszenz des Metallkomplexes resultieren. Solche Blends werden beispielsweise beschrieben von Chen et al. (F.-C. Chen, Y. Yang, M. E. Thompson, J. Kido, *Appl. Phys. Lett.* 2002, 80, 2308-2310). Jedoch sind die Betriebsspannungen für diese Systeme sehr hoch, was in einer sehr niedrigen Leistungseffizienz resultiert und somit keine kommerzielle Anwendung dieser Systeme ermöglicht.

Blends solcher Metallkomplexe mit konjugierten Polymeren sind in der Literatur ebenfalls beschrieben. Guo et al. (T. F. Guo, S. C. Chang, Y. Yang, R. C. Kwong, M. E. Thompson, *Organic Electronics* 2000, 1, 15) und O'Brien et al. (D. F. O'Brien, C. Giebler, R. B. Fletcher, J. Cadby, L. C. Pallis, D. G. Lidzey, P. A. Lane, D. D. C. Bradley, W. Blau, *Synth. Met.* 2001, 116, 379) beschreiben gute Quanteneffizienzen mit Blends aus einem Platin-Porphyrin-Komplex mit Polyfluorenen, wobei in beiden Fällen die Effizienzen deutlich niedriger sind als bei vergleichbaren Devices, aufgebaut aus aufgedampften kleinen Molekülen. Zhu et al. (W. Zhu, Y. Mo, M. Yuan, W. Yang, Y. Cao, *Appl. Phys. Lett.* 2002, 80, 2045-2047) beschreiben einen Blend aus einem löslichen Iridium-Phenylpyridin-Komplex mit einem Poly-para-Phenylene. Hier wurden bessere, aber weiterhin relativ niedrige Quanteneffizienzen gemessen. Insbesondere wurden für dieses System sehr hohe Spannungen benötigt, die einer technischen Anwendung im Wege stehen.

Hier besteht noch weiterhin großer Verbesserungsbedarf.

In der nicht offen gelegten Anmeldeschrift DE 10304819.7 sind Blends und Copolymere von Triplett-Emittern mit bestimmten Carbazol-haltigen konjugierten Polymeren beschrieben, die in effizienter Emission und, gegenüber den oben angeführten Blends in PVK, Polyfluoren oder Poly-para-Phenylene, in reduzierter Betriebsspannung resultieren. Dennoch wurden auch für diese Systeme noch nicht die Spitzeneffizienzen erreicht, die bereits in Devices auf Basis aufgedampfter kleiner Moleküle gemessen wurden.

Trotz der in den o. g. Publikationen und Anmeldeschriften zitierten Fortschritte gibt es also immer noch einen erheblichen Verbesserungsbedarf für entsprechende Materialien, insbesondere auf dem Gebiet der aus Lösung verarbeitbaren Triplett-Emitter. U. a. auf folgenden Feldern ist weiterhin ein deutlicher Verbesserungsbedarf zu sehen:

(1) Die Effizienz der Lichtemission muss noch weiter gesteigert werden. Dafür ist effizienterer Energie-Transfer auf den Triplett-Emitter und somit ein geeignetes Matrix-Material für den Triplett-Emitter notwendig. Dass höhere Effizienzen prinzipiell möglich sind, zeigen die Ergebnisse mit aufgedampften niedermolekularen Triplett-Emittern.

(2) Die Strom-Spannungskennlinien müssen noch steiler werden, damit für Anwendungen große Helligkeit bei niedrigen Spannungen erzielt wird und somit die Leistungseffizienz gesteigert wird. Dies ist von enormer Bedeutung, da somit einerseits gleiche Helligkeit bei geringerem Energieverbrauch erzielt werden kann, was vor allem bei mobilen Applikationen (Displays für Handys, Pager, PDA etc.) sehr wichtig ist. Andererseits erhält man bei gleichem Energieverbrauch höhere Helligkeiten, was beispielsweise für Beleuchtungsanwendungen interessant sein kann. Bei Verbindungen, die dem Stand der Technik entsprechen, sind die Betriebsspannungen noch deutlich zu hoch, was in einer relativ niedrigen Leistungseffizienz resultiert.

Wir haben nun überraschend gefunden, dass - bisher unbekannte - konjugierte Polymere und Mischungen, die bestimmte überbrückte Carbazoleinheiten enthalten,

In Verbindung mit Triplett-Emittern deutliche Verbesserungen, S auf den beiden o. g. Gebieten, d. h. der Effizienz der Lichtemission und der Betriebsspannung, im Vergleich zu Blends oder Polymeren gemäß Stand der Technik ergeben. Diese Materialien sind daher Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

5

Gegenstand der Erfindung sind Mischungen, enthaltend

- (A) mindestens ein konjugiertes Polymer,
- (B) mindestens eine überbrückte Carbazoleinheit, und
- (C) mindestens einen Triplett-Emitter.

10

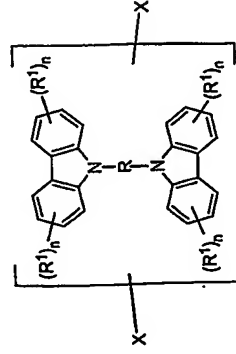
Als Triplett-Emitter im Sinne der Erfindung werden Verbindungen verstanden, die aus dem Triplett-Zustand Licht emittieren, also Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen, bevorzugt organische oder metallorganische Triplett-Emitter, die niedermolekulare, oligomere, dendrimere oder polymere Verbindungen sein können.

15

Vorzugsweise enthält die erfindungsgemäße Mischung mindestens 0,5 Gew.-% mindestens eines konjugierten Polymeren, mindestens 1 Gew.-% mindestens einer überbrückten Carbazoleinheit und mindestens 0,5 Gew.-% mindestens eines Triplett-Emitters.

20

Eine bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Mischung enthält als überbrückte Carbazoleinheit mindestens eine Verbindung der Formel (I)



FORMEL (I)

25

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung besitzen:

R jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 1 bis 40 C-Atomen, die mit R^1 substituiert oder unsubstituiert sein kann, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch N-R^2 , O, S, $-\text{CO}-$, $-\text{CO-O}-$, $-\text{CO-NR}^2$, $-\text{O-CO-O}$ ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 2 bis 40 C-Atomen, welches mit R^1 substituiert oder unsubstituiert sein kann, eine mit R^1 substituierte oder unsubstituierte Vinyleneinheit, eine Acetyleneinheit oder eine Kombination dieser Systeme; die aromatischen Einheiten können dabei auch Teil eines größeren kondensierten Systems bilden; die möglichen Substituenten R^1 können optional an jeder freien Position sitzen; ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch N-R^2 , O, S, $-\text{CO-O}-$, O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R^1 substituiert sein können, eine Vinyl- oder Acetylen- oder Aryloxygruppe oder Cl, F, CN, $\text{N(R}^2)_2$, $\text{B(R}^2)_2$, $\text{Si(R}^2)_3$, wobei auch zwei oder mehrere Reste R^1 miteinander ein Ringsystem bilden können; ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S, $-\text{CO-O}-$, O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Arylgruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R^1 substituiert sein können; dabei können auch zwei oder mehrere Reste R^2 miteinander ein Ringsystem bilden;

R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4, mit der Maßgabe, dass n nicht 4 sein darf, wenn eine Verknüpfung mit der

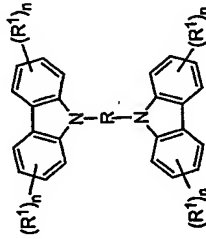
R^2

n

Polymerkette (also X) an dieser Phényleinheit erfolgt, dass n nicht 3 oder 4 sein darf, wenn beide Verknüpfungen mit der Polymerkette (also X) an dieser Phényleinheit erfolgen;

X beschreibt die Verknüpfung der Einheit mit dem konjugierten Polymer,

und/oder der Formel (II)

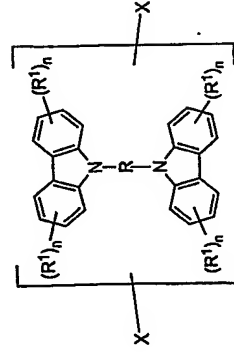


FORMEL (II)

wobei die Symbole R, R¹, R² und die Indizes n dieselbe Bedeutung wie unter Formel (I) besitzen.

Eine Ausführungsform der Erfindung sind Mischungen (BLEND1), enthaltend

(A) 5 – 99,5 Gew.-% mindestens eines konjugierten Polymers POLY1, das 1 – 100 mol%, bevorzugt 1-99,5mol%, besonders bevorzugt 10 – 100 mol%, insbesondere 20 – 100 mol% einer oder mehrerer Einheiten gemäß Formel (I) enthält,



FORMEL (I)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung besitzen:

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 1 bis 40 C-Atomen, die mit R¹ substituiert oder unsubstituiert sein kann, in der auch ein oder mehrere

benachbarte C-Atome durch N-R², O, S, -CO-, -CO-O-, -CO-NR²-, -O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, ein aromatisches oder

heteroaromatisches Ringsystem mit 2 bis 40 C-Atomen, welches mit R¹ substituiert oder unsubstituiert sein kann, eine mit R¹ substituierte oder unsubstituierte Vinyleneinheit, eine Acetyleneinheit oder eine Kombination dieser Systeme; die aromatischen Einheiten können dabei auch Teil eines größeren kondensierten Systems bilden; die möglichen Substituenten R¹ können optional an jeder freien Position sitzen;

ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch N-R², O, S, -CO-O-, -O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R¹ substituiert sein können, eine Vinyl- oder Acetylengruppe oder Cl, F, CN, N(R²)₂, B(R²)₂, Si(R²)₃, wobei auch zwei oder mehrere Reste R¹ miteinander ein Ringsystem bilden können;

ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S, -CO-O-, -CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Arylgruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R¹ substituiert sein können; dabei können auch zwei oder mehrere Reste R² miteinander ein Ringsystem bilden;

ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4, mit der Maßgabe, dass n nicht 4 sein darf, wenn eine Verknüpfung mit der Polymerkette (also X) an dieser Phényleinheit erfolgt, und dass n nicht 3 oder 4 sein darf, wenn beide Verknüpfungen mit der Polymerkette (also X) an dieser Phényleinheit erfolgen;

- X beschreibt die Verknüpfung der Einheit mit dem Polymer und außerdem enthaltend
- (B) 0,5 – 95 Gew.%, bevorzugt 0,5 – 80 Gew.%, besonders bevorzugt 1 – 50 Gew.%, insbesondere 2 – 25 Gew.%, eines oder mehrerer Triplet-Emitter (VERB1).

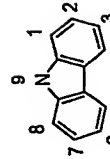
5

In der Ausführungsform BLEND 1 ist der Triplet-Emitter (VERB1) nicht-kovalent zu dem Polymer POLY1 gemischt.

- Eine bevorzugte Ausführungsform ist der Einbau der Einheiten gemäß Formel (I) in das konjugierte Polymer über die 3,6- oder die 2,7-Position einer Carbazoleinheit (X=Verknüpfung), so dass eine der beiden Carbazoleinheiten in die Hauptkette eingebaut wird, während die andere eine Seitenkette des konjugierten Polymers darstellt.
- Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist der Einbau der Einheiten gemäß Formel (I) in das konjugierte Polymer über die 2,2', die 3,3'- oder die 2,3'-Positionen beider Carbazoleinheiten (X=Verknüpfung), falls R eine aromatische oder heteroaromatische Einheit, eine Vinyl- oder Acetyleneinheit oder eine Kombination dieser Einheiten beschreibt. In diesem Fall sind beide Carbazoleinheiten in die Hauptkette des konjugierten Polymers eingebaut.
- Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist der Einbau (X=Verknüpfung) der Einheiten gemäß Formel (I) in das konjugierte Polymer über R selbst oder über R¹, sofern diese aromatische oder heteroaromatische Einheiten enthalten, so dass ein konjugiertes Polymer entsteht. In diesem Fall bilden beide Carbazole Seitenketten des konjugierten Polymers.

20

Zur Klarheit wird die Nummerierung des Carbazols in folgender Struktur aufgezeigt;



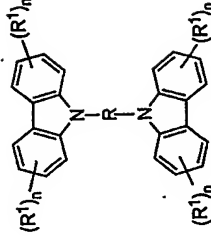
die im Text mit einem Strich gekennzeichneten Positionen stellen die entsprechenden Atome an der jeweils anderen Carbazoleinheit dar.

Eine weitere Ausführungsform der Erfindung sind Mischungen BLEND2, enthaltend

(A) 0,5 – 99 Gew.% mindestens eines konjugierten Polymers POLY2, das 0,5 – 99,5 mol%, vorzugsweise 0,5 bis 100 mol% einer oder mehrerer Triplet-Emitter (VERB2) kovalent gebunden enthält und

5

- (B) 1 – 99, 5 Gew.% mindestens einer Verbindung der Struktureinheit gemäß Formel (II)



FORMEL (II)

wobei die Symbole R, R¹, R² und die Indizes n dieselbe Bedeutung wie unter Formel (I) besitzen.

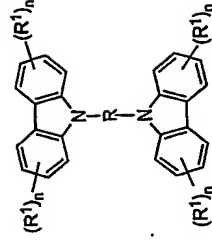
10

Eine bevorzugte Ausführungsform BLEND 2 besteht darin, dass der Triplet-Emitter in die Haupt-und/oder Seitenkette des Polymers POLY2 eingebaut ist.

15

Ein weiterer Aspekt dieser Erfindung sind Blends BLEND3, enthaltend

- (A) 0,5 – 98,5 Gew.% mindestens eines beliebigen konjugierten Polymers POLY3; und außerdem
- (B) 1 – 99 Gew.% mindestens einer Struktureinheit gemäß Formel (II)



FORMEL (II)

20

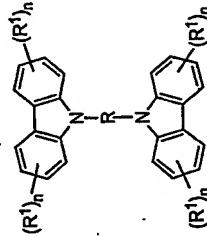
wobei die Symbole R , R^1 , R^2 und die Indizes n dieselbe Bedeutung wie unter Formel (I) besitzen;

und außerdem

- (C) 0,5 – 95 Gew.%, bevorzugt 0,5 – 80 Gew.%, besonders bevorzugt 1 – 50 Gew.%, insbesondere 2 – 25 Gew.%, einer oder mehrerer Triplett-Emitter VERB1.

Ein weiterer Aspekt dieser Erfindung sind Blends BLEND4, enthaltend

- (A) 0,5 – 98,5 Gew.% mindestens eines beliebigen konjugierten Polymers POLY3; und außerdem
- (B) 1,5 – 99,5 Gew.% einer Verbindung VERB3, die einen oder mehrere Triplett-Emitter kovalent an mindestens eine Struktureinheit gemäß Formel (II) gebunden enthält,



FORMEL (II)

wobei die Symbole R , R^1 , R^2 und die Indizes n dieselbe Bedeutung wie unter Formel (I) besitzen und die Bindung zwischen dem Triplett-Emitter und der Struktureinheit gemäß Formel (II) an beliebigen Positionen des Triplett-Emitters und der Struktureinheit gemäß Formel (II) erfolgen kann.

Als Triplett-Emitter (VERB1 bzw. VERB3) kommen, wie oben erwähnt, auch Dendrimere in Frage. Darunter soll in diesem Zusammenhang eine hochverzweigte Verbindung verstanden werden, die aus einem multifunktionellen Zentrum (core) aufgebaut ist, an das in einem regelmäßigen Aufbau verzweigte Monomere gebunden werden, so dass eine baumartige Struktur entsteht. Dabei können sowohl das Zentrum, als auch die Monomere verzweigte Strukturen annehmen, die sowohl aus rein organischen Einheiten, als auch Organometallverbindungen oder

Koordinationsverbindungen bestehen. Dendrimere soll hier allgemein so verstanden werden, wie dies beispielsweise in M. Fischer, F. Vögtle, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, 38, 885-905 beschrieben ist.

Konjugierte Polymere im Sinne dieser Erfindung sollen Polymere sein, die in der Hauptkette hauptsächlich sp^2 -hybridisierte (bzw. teilweise auch sp -hybridisierte) Kohlenstoffatome enthalten, die auch durch entsprechende Heteroatome ersetzt sein können. Dies bedeutet im einfachsten Fall abwechselndes Vorliegen von Doppel- und Einfachbindungen in der Hauptkette. Hauptsächlich meint, dass natürlich (ohne weiteres Zutun) auftretende Defekte, die zu

Konjugationsunterbrechungen führen, den Begriff "konjugiertes Polymer" nicht entwerfen. Es sind jedoch keine Polymere gemeint, welche absichtlich eingefügte größere Mengen an nicht konjugierten Segmenten enthalten. Des Weiteren wird in diesem Anmeldetext ebenfalls als konjugiert bezeichnet, wenn sich in der Hauptkette Arylamineinheiten, wie beispielsweise das Carbazol-Dimer gemäß Formel (I) oder andere derartige Einheiten und/oder bestimmte Heterocyclen (d. h. Konjugation über N-, O-, oder S-Atome) und/oder metallorganische Komplexe, wie beispielsweise Einheiten gemäß VERB2 (d. h. Konjugation über das Metallatom), befinden. Hingegen würden Einheiten wie beispielsweise einfache (Thio)Etherbrücken, Esterverknüpfungen, Amid- oder Iminverknüpfungen eindeutig als nicht-konjugierte Segmente definiert.

Die Polymere POLY1, POLY2 und POLY3 können außer den Struktureinheiten gemäß Formel (I) (in POLY1) und dem Triplett-Emitter VERB2 (in POLY2) verschiedene weitere Strukturelemente enthalten. Dies sind u. a. solche, wie sie in den o. g. Patentanmeldungen bereits offenbart sind. Hier sei vor allem auch auf die relativ umfangreiche Auflistung in der oben schon erwähnten Anmeldeschrift WO 02/077060 verwiesen; diese wird via Zitat als Bestandteil der vorliegenden Erfindung betrachtet. Diese Struktureinheiten können beispielsweise aus den im Folgenden beschriebenen Klassen stammen:

1. Struktureinheiten, die das Polymergrundgerüst bilden können:

- Hier sind zunächst Poly-Phenylene und davon abgeleitete Strukturen bildende Einheiten zu nennen. Dies sind beispielsweise (jeweils substituierte oder unsubstituierte) ortho-, meta- oder para-Phenylene, 1,4-Naphthylene, 9,10-Anthracenylene, 2,7-Phenanthrenylene, 1,6- bzw. 2,7- bzw. 4,9-Pyrene oder 2,7-Tetrahydropyrene. Auch entsprechende heterocyclische Poly-Arylen- bildende Strukturen, wie beispielsweise 2,5-Thiophenylene, 2,5-Pyrrolylen, 2,5-Furanylen, 2,5-Pyridylen, 2,5-Pyrimidinylen oder 5,8-Chinolinylen kommen in Frage..
- Des Weiteren sind komplexere Einheiten, wie die o. g. Fluorene, Spiro-9,9'-bifluorene, mehrfach überbrückte Einheiten (z. B. Teilssegmente der o. g. L-PPP-Polymere), aber auch "doppelte Fluoren"-Einheiten (Indenofluorene) möglich. Auch diese können substituiert bzw. unsubstituiert sein. Auch entsprechende heterocyclische Strukturen, in denen beispielsweise einzelne Ringkohlenstoffatome durch Heteroatome wie beispielsweise Schwefel oder Stickstoff ersetzt sind, kommen hier in Frage.

15

- Struktureinheiten, die die Ladungsinjektions- bzw. Ladungstransporteigenschaften beeinflussen. Dies kann sich sowohl auf die Elektroneninjektions- oder -transporteigenschaften (wie beispielsweise Oxadiazoleinheiten) wie auch auf die Lochinjektions- oder -transporteigenschaften (wie beispielsweise Triarylamineinheiten) beziehen. Hier sei nochmals auf die umfangreiche Aufzählung derartiger Struktureinheiten in der oben zitierten Anmeldeschrift WO 02/077060 verwiesen. Ebenso kommen für diesen Zweck Naphthylarylamine, wie sie in der nicht offen gelegten Anmeldeschrift DE 10249723.0 beschrieben werden, oder Carbazole, wie sie in der nicht offen gelegten Anmeldeschrift DE 10304819.7 beschrieben werden, in Frage. Diese Anmeldeschriften werden via Zitat als Bestandteil der vorliegenden Erfindung betrachtet.

Eine Auswahl bevorzugter Einheiten in POLY1, POLY2 und POLY3 sind in der folgenden Übersicht aufgelistet:

30

25

20

vorhanden, bevorzugt sind dabei mindestens 4, besonders bevorzugt mindestens 8 C-Atome. Einzelne dieser C-Atome können auch noch durch O oder S ersetzt sein. Dies schließt nicht aus, dass ein gewisser Anteil von Wiederholeinheiten keine weiteren nicht-aromatischen Substituenten tragen. Es ist bevorzugt, keine langkettigen Substituenten mit mehr als 12 C-Atomen, bevorzugt keine mit mehr als 8 C-Atomen, besonders bevorzugt keine mit mehr als 6 C-Atomen in einer linearen Kette zu haben, um die Morphologie des Filmes nicht zu verschlechtern.

Nicht-aromatische C-Atome sind, wie in der Beschreibung für R¹, in entsprechenden geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxyketten enthalten.

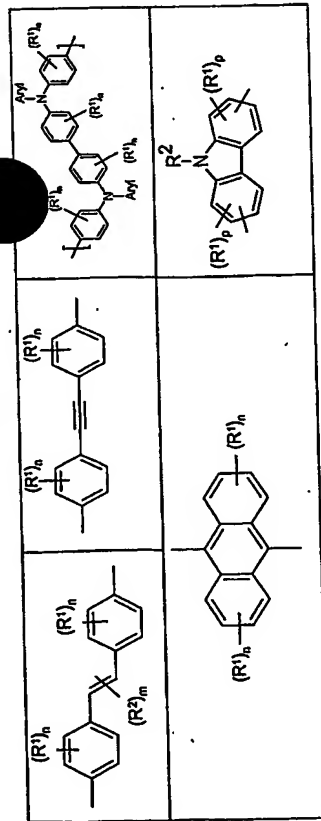
Bevorzugt sind deshalb weiterhin Polymere POLY1, POLY2 und POLY3, bei denen gilt:

R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 10 C-Atomen, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, oder eine Arylgruppe mit 6 bis 14 C-Atomen, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R¹ substituiert ist.

Weiterhin besonders bevorzugt sind deshalb Polymere POLY1, POLY2 und POLY3, bei denen gilt:

R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 8 C-Atomen, oder eine Arylgruppe mit 6 bis 10 C-Atomen, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R¹ substituiert ist.

Die Polymere POLY1, POLY2 und POLY3 werden in der Regel durch Polymerisation von einem oder mehreren Monomeren hergestellt. Entsprechende Polymerisationsreaktionen gibt es prinzipiell relativ viele. Es haben sich hier jedoch insbesondere einige Typen bewährt, die alle zu C-C-Verknüpfungen (SUZUKI-Kupplung, YAMAMOTO-Kupplung, STILLE-Kupplung) oder zu C-N-Verknüpfungen (HARTWIG-BUCHWALD-Kupplung) führen. Wie die Polymerisation nach diesen Methoden durchgeführt werden kann und wie die Polymere dann vom



Die dabei verwendeten Symbole Aryl, R¹, R², m und n sind analog den oben bereits beschriebenen zu verstehen. p ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2 oder 3. Mit den abgebildeten Einfachbindungen ist jeweils die Verknüpfung zum nächsten Monomer symbolisiert; diese sollen hier keine Methylgruppen darstellen.

Die Polymere POLY1, POLY2 und POLY3 sind entweder Homopolymere, d. h. sie enthalten dann nur eine einzelne Monomerstruktur, oder es sind Copolymere. Die Copolymere können sowohl statistische, als auch teilstatistische, alternierende oder auch blockartige Strukturen aufweisen oder auch mehrere dieser Strukturen abwechselnd besitzen. Ebenso können sie sowohl linear, als auch verzweigt oder dendrimer aufgebaut sein. Durch das Verwenden mehrerer verschiedener Strukturelemente können Eigenschaften wie Löslichkeit, Festphasenmorphologie etc. eingestellt werden.

Die konjugierten Polymere POLY1, POLY2 und POLY3 weisen in der Regel 10 bis 10000, bevorzugt 50 bis 5000, besonders bevorzugt 50 bis 2000 Wiederholeinheiten auf. Dabei beträgt die Polydispersität PD bevorzugt weniger als 10, besonders bevorzugt weniger als 5.

Die nötige Löslichkeit der Polymere wird v. a. durch die Substituenten R¹ an den verschiedenen Monomereinheiten in entsprechenden Polymeren erreicht.

In der Regel ist es deshalb nötig, dass an den Polymeren im Durchschnitt pro Wiederholeinheit mindestens 2 nicht-aromatische C-Atome in den Substituenten

Reaktionsmedium abgetrennt und aufgereinigt werden können. Beispielsweise im Detail beschrieben in der nicht offen gelegten Anmeldeschrift DE 10249723.0.

Um die entsprechenden Polymere POLY1, POLY2 und POLY3 herstellen zu

können, benötigt man – wie beschrieben – die entsprechenden Monomere.

Die Synthese möglicher Co-Monomere, welche oben beschrieben wurden, ist in den bereits oben genannten Anmeldeschriften und Patenten ausführlich beschrieben.

Einen guten Überblick hierzu gibt dabei die Anmeldeschrift WO 02/077060; die dort gemachten entsprechenden Ausführungen werden via Zitat als Bestandteil dieser Anmeldung betrachtet.

Die Struktureinheit gemäß Formel (I) ist Bestandteil von POLY1. Es hat sich gezeigt, dass ein Anteil im Bereich von 10 – 99 mol% Struktureinheiten gemäß Formel (I) hier gute Ergebnisse erzielt. Bevorzugt ist also für POLY1 bzw. BLEND1 ein Anteil von 10 – 99 mol% Struktureinheiten gemäß Formel (I). Besonders bevorzugt ist ein Anteil von 20 – 99 mol% Struktureinheiten gemäß Formel (I).

Die Struktureinheit gemäß Formel (II) ist Bestandteil von BLEND2 und BLEND3. Es hat sich gezeigt, dass ein Anteil im Bereich von 5 – 99 Gew.% Struktureinheiten gemäß Formel (II) hier gute Ergebnisse erzielt. Bevorzugt ist also für BLEND2 und BLEND3 ein Anteil von 5 – 99 Gew.% Struktureinheiten gemäß Formel (II). Besonders bevorzugt ist ein Anteil von 10 – 99 Gew.% Struktureinheiten gemäß Formel (II).

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist das Einmischen von Struktureinheiten gemäß Formel (II) in BLEND1, so dass hier Carbazol-Dimer-Einheiten sowohl kovalent gebunden als auch eingemischt vorliegen. Hier hat sich gezeigt, dass ein Gesamtanteil von 10 – 99 mol% Struktureinheiten gemäß Formel (I) bzw. Formel (II) gute Ergebnisse erzielt, unabhängig davon, ob diese Einheiten kovalent an das konjugierte Polymer gebunden sind oder eingemischt sind. Bevorzugt ist hier also ein Gesamtanteil von 10 – 99 mol% Struktureinheiten gemäß Formel (I) und (II). Besonders bevorzugt ist ein Gesamtanteil von 20 – 99 mol% Struktureinheiten gemäß Formel (I) und Formel (II).

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist das Einmischen von Struktureinheiten gemäß Formel (II) in BLEND4, so dass hier die Carbazol-Dimer-Einheiten sowohl kovalent an den Triplett-Emitter gebunden wie auch eingemischt vorliegen. Auch hier hat sich gezeigt, dass ein Gesamtanteil von 10 – 99 mol% Struktureinheiten gemäß Formel (II) gute Ergebnisse erzielt, unabhängig davon, ob diese Einheiten kovalent an den Triplett-Emitter gebunden sind oder eingemischt sind. Bevorzugt ist hier also ein Gesamtanteil von 10 – 99 mol% Struktureinheiten gemäß Formel (II). Besonders bevorzugt ist ein Gesamtanteil von 20 – 99 mol% Struktureinheiten gemäß Formel (II).


Für bevorzugte Strukturen gemäß Formel (I) gilt Folgendes:

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylenkette mit 2 bis 20 C-Atomen, die mit R¹ substituiert oder unsubstituiert sein kann, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch NR², O, S, -CO-, -CO-O-, -CO-NR²-, -O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem, ausgewählt aus Thiophen, heteroaromatisches Ringsystem, ausgewählt aus Thiophen, Benzothiofophen, Benzol, Pyridin, Chinoxalin, Fluoren, Spirofluoren, Naphthalin, Anthracen, Pyren, Phenanthren, welches an den freien Positionen 0 bis 4 Substituenten R¹ trägt, ein Stilbenyl- oder Tolanylsystem, welches an den freien Positionen 0 bis 4 Substituenten R¹ trägt, oder Kombinationen dieser Systeme;

R¹, R², n sind analog den oben gemachten Angaben;

Die Verknüpfung in POLY1 erfolgt bevorzugt über die 3,6- oder 2,7-Position, über die 2,2'- oder 3,3'-Position, sofern R eine aromatische oder heteroaromatische Einheit oder eine Stilbenyl- oder Tolanyleinheit ist, oder über die Gruppe R oder R¹, sofern R bzw. R¹ eine aromatische oder heteroaromatische Einheit oder eine Stilbenyl- oder Tolanyleinheit ist, so dass eine gerade Anzahl aromatischer Atome zwischen den Verknüpfungspunkten liegt.

Für besonders bevorzugte Strukturen gemäß Formel (I) gilt Folgendes:

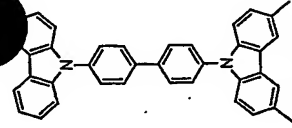
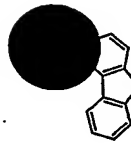
R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden  adkettige oder verzweigte Alkylkette mit 2 bis 15 C-Atomen, die mit R¹ substituiert oder unsubstituiert sein kann, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch N-R², O, S, ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem, ausgewählt aus Thiophen, Benzothiofophen, Benzol, Pyridin, Naphthalin, Anthracen, Pyren oder Phenanthren, welches unsubstituiert oder mit ein oder zwei Substituenten R¹ substituiert ist, ein 9,9'-substituiertes Fluoren, ein unsubstituiertes oder mit bis zu vier Substituenten R¹ substituiertes Spirofluoren, ein Stilbenyl- oder Tolanylssystem, welches an den freien Positionen 0 bis 2 Substituenten R¹ trägt, oder Kombinationen dieser Systeme;

R¹, R² sind analog den oben gemachten Angaben;

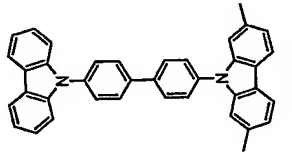
n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1 oder 2;

die Verknüpfung mit POLY1 erfolgt besonders bevorzugt über die 3,6- oder die 2,7-Position, die 3,3'-Position, sofern R ein Aryl-, Heteroaryl-, Stilbenyl- oder Tolanylssystem ist oder über die Gruppe R oder R¹, sofern R bzw. R¹ eine aromatische oder heteroaromatische Einheit oder eine Stilbenyl- oder Tolanyleinheit ist, so dass die Anzahl der aromatischen Atome zwischen den Verknüpfungspunkten ein Vielfaches von vier beträgt.

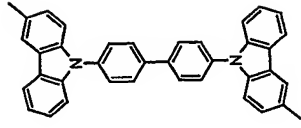
Besonders bevorzugte Strukturelemente gemäß Formel (I) sind substituierte oder unsubstituierte Strukturen gemäß den abgebildeten Formeln (III) bis (XXXVIII), wobei die Einfachbindungen die Verknüpfung im Polymer andeuten. Sie sollen hier keine Methylgruppen darstellen. Potentielle Substituenten sind wegen der besseren Übersichtlichkeit i. d. R. nicht abgebildet.



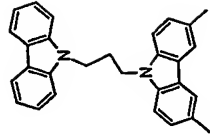
Formel (III)



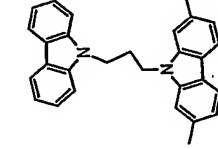
Formel (IV)



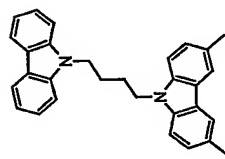
Formel (V)



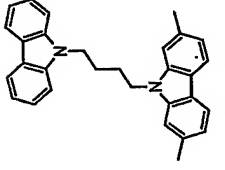
Formel (VI)



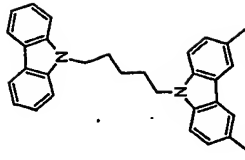
Formel (VII)



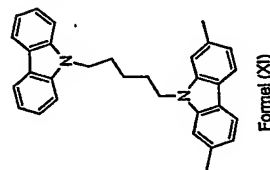
Formel (VIII)



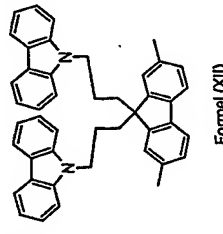
Formel (IX)



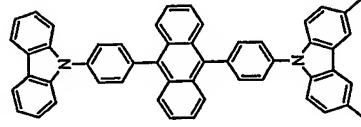
Formel (X)



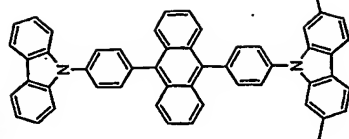
Formel (XI)



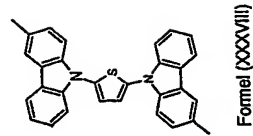
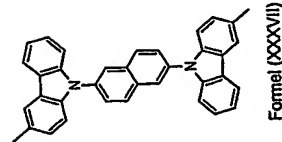
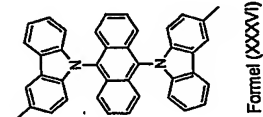
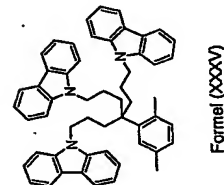
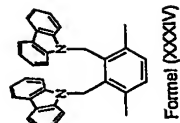
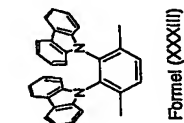
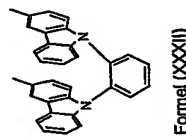
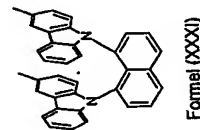
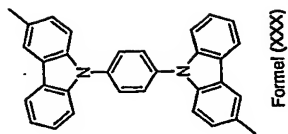
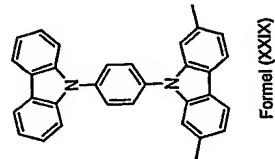
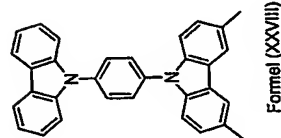
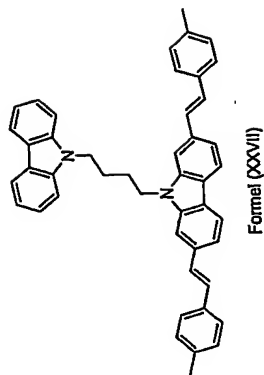
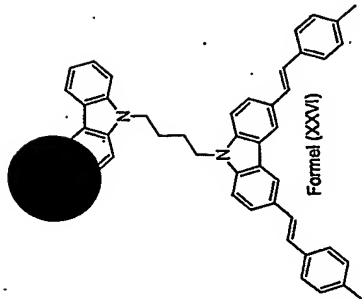
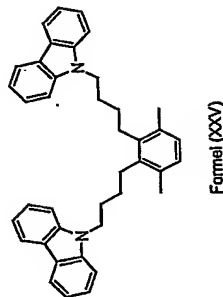
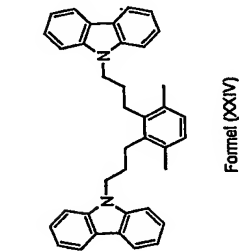
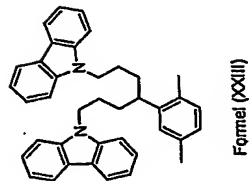
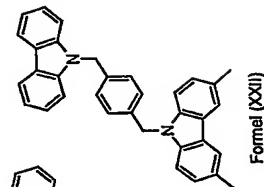
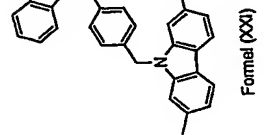
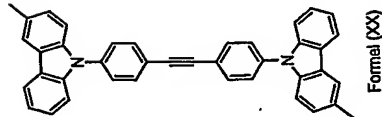
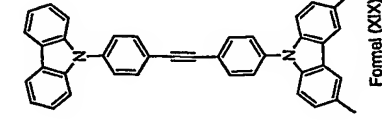
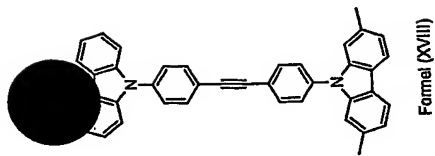
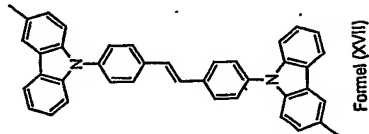
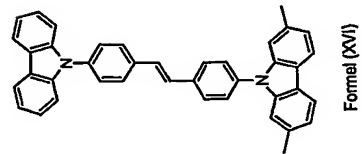
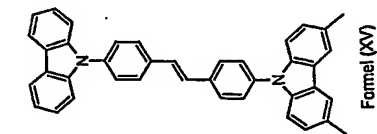
Formel (XII)



Formel (XIII)



Formel (XIV)



Für ganz besonders bevorzugte Strukturen gemäß Formel (I) gilt Folgendes:

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte Alkylenkette mit 3 bis 10 C-Atomen, die unsubstituiert oder mit R¹ substituiert sein kann, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch N-R², O, S ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem, ausgewählt aus Thiophen, Benzol, Naphthalin, Anthracen, Pyren oder Phenanthren, welches unsubstituiert oder mit ein oder zwei Substituenten R¹ substituiert ist, ein 9,9'-substituiertes Fluoren oder ein Stilbenyl- oder Tolanylsystem, welches an den freien Positionen 0 bis 2 Substituenten R¹ trägt oder Kombinationen dieser Systeme; R¹ trägt oder Kombinationen dieser Systeme; R¹, R², n sind analog den oben gemachten Angaben; die Verknüpfung in POLY1 erfolgt analog den oben gemachten Angaben.

benachbarte C-Atome durch N-R², O, S, ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem, ausgewählt aus Thiophen, Benzothiofphen, Benzol, Pyridin, Naphthalin, Anthracen, Pyren oder Phenanthren, welches unsubstituiert oder mit ein oder zwei Substituenten R¹ substituiert ist, ein 9,9'-substituiertes Fluoren, ein unsubstituiertes oder mit bis zu vier Substituenten R¹ substituiertes Spirobifluoren, ein Stilbenyl- oder Tolanylsystem, welches an den freien Positionen 0 bis 2 Substituenten R¹ trägt, oder Kombinationen dieser Systeme; R¹, R², n sind analog den oben gemachten Angaben; ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1 oder 2.

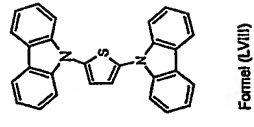
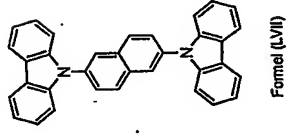
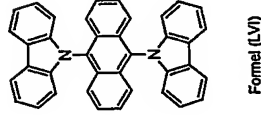
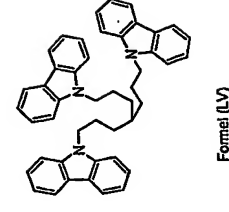
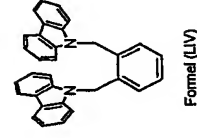
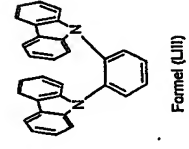
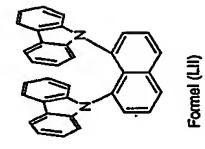
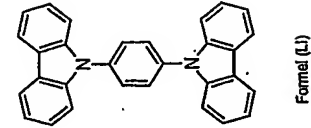
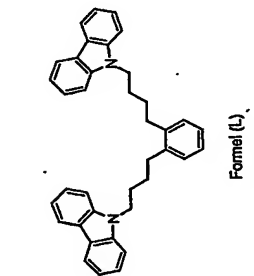
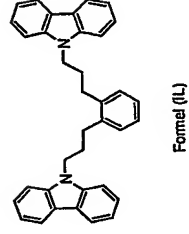
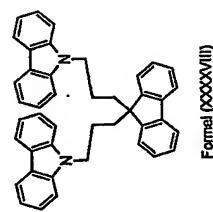
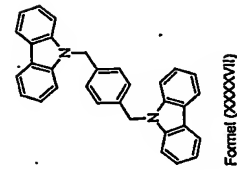
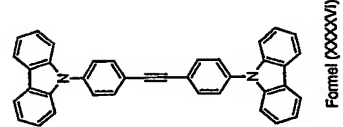
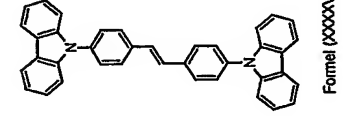
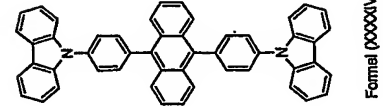
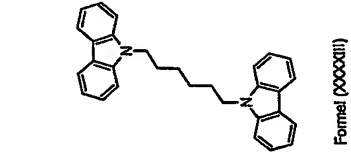
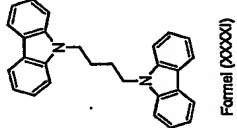
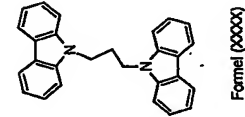
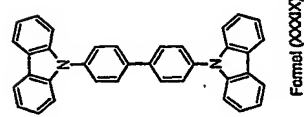
Besonders bevorzugte Strukturelemente gemäß Formel (II) sind substituierte oder unsubstituierte Strukturen gemäß den abgebildeten Formeln (XXXIX) bis (LVIII). Potentielle Substituenten sind wegen der besseren Übersichtlichkeit i. d. R. nicht abgebildet.

Für bevorzugte Strukturen gemäß Formel (II) gilt Folgendes:

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylenkette mit 2 bis 20 C-Atomen, die mit R¹ substituiert oder unsubstituiert sein kann, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch NR², O, S, -CO-, -CO-O-, -CO-NR²-, -O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem, ausgewählt aus Thiophen, Benzothiofphen, Benzol, Pyridin, Chinoxalin, Fluoren, Spirobifluoren, Naphthalin, Anthracen, Pyren, Phenanthren, welches an den freien Positionen 0 bis 4 Substituenten R¹ trägt, ein Stilbenyl- oder Tolanylsystem, welches an den freien Positionen 0 bis 4 Substituenten R¹ trägt, oder Kombinationen dieser Systeme; R¹, R², n sind analog den oben gemachten Angaben.

Für besonders bevorzugte Strukturen gemäß Formel (II) gilt:

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte Alkylenkette mit 2 bis 15 C-Atomen, die mit R¹ substituiert oder unsubstituiert sein kann, in der auch ein oder mehrere nicht



Für ganz besonders bevorzugte Strukturen gemäß Formel (II) gilt Folgendes:

R

ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte Alkylkette mit 3 bis 10 C-Atomen, die unsubstituiert oder mit R¹ substituiert sein kann, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch N-R², O, S ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem, ausgewählt aus Thiophen, Benzol, Naphthalin, Anthracen, Pyren oder Phenanthren, welches unsubstituiert oder mit ein oder zwei Substituenten R¹ substituiert ist, ein 9,9'-substituiertes Fluoren oder ein Stilbenyl- oder Tolanylsystem, welches an den freien Positionen 0 bis 2 Substituenten R¹ trägt oder Kombinationen dieser Systeme;
R¹, R², n sind analog den oben gemachten Angaben.

Auch wenn dies aus der Beschreibung hervorgeht, sei hier nochmals explizit darauf verwiesen, dass sowohl die Struktureinheiten gemäß Formel (I) und (II), als auch

jene gemäß den Formeln (III) bis (LVII) unsymmetrisch substituiert sein können, d. h. dass an einer Einheit unterschiedliche Substituenten R^1 vorhanden sein können, bzw. diese auch an unterschiedliche Positionen gebunden sein können.

5 Struktureinheiten gemäß Formel (II), die in BLEND2 bis BLEND4 verwendet werden, können beispielsweise wie im Folgenden beschrieben erhalten werden:

- Die N-Alkylierung oder N-Benzoylierung von Carbazolen ist in der Literatur bekannt. Auf diese Weise können auch zwei Carbazoleinheiten mit entsprechender substituierter oder unsubstituierter Alkyl-, Benzyl-, Alkylaryl- oder Cycloalkylkette überbrückt werden. Die Synthese erfolgt durch Reaktion des Carbazols mit einem Alkylierungsmittel unter basischen Bedingungen, wie beispielsweise beschrieben in: M. E. Wright et al., *J. Org. Chem.* 1989, 54, 965-968.

- Die N-Arylierung des Carbazols kann gemäß HARTWIG-BUCHWALD erfolgen und wird für Carbazol beispielsweise beschrieben in: M. Watanabe et al., *Tetrahedron Lett.* 2000, 41, 481-483. Ebenso können mit dieser Methode zwei Carbazoleinheiten durch entsprechende Aryl-, Heteroaryl-, Stilbenyl- oder Tolanylgruppen überbrückt werden.

- Die Synthese von Carbazolen, die am Carbazolgrundkörper Alkylsubstituenten tragen, ist in der Literatur bekannt: P. Bhattacharyya et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1984, 1668-1669.

- Weitere Substitutionen am Carbazolgrundkörper können ausgehend von den unten beschriebenen Halogen-Verbindungen erhalten werden. Dadurch können in Standardverfahren, die dem Fachmann hinlänglich bekannt sind, beispielsweise durch Halogen-Metall-Austausch oder durch Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen weitere organische Reste eingeführt werden. Ebenso können durch analoge Reaktionen mit entsprechend substituierten Triplet-Ermitern Verbindungen aus Carbazol-Dimeren und Triplet-Ermitern (VERB3) erhalten werden, wie sie für BLEND4 benötigt werden.

30

Für die Synthese von POLY1 können die entsprechenden Monomere, die im Polymer zu Struktureinheiten gemäß Formel (I) führen, beispielsweise wie im Folgenden beschrieben erhalten werden:

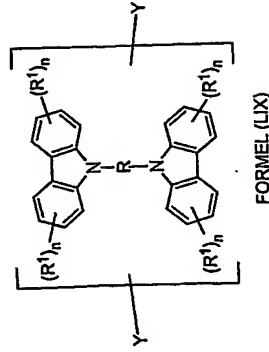
- Die Synthese von 3,6-Dibromcarbazol erfolgt durch Bromierung des Carbazols, wie in der Literatur beschrieben: Smith et al., *Tetrahedron* 1992, 48, 7479-7488.
- Die Synthese von 2,7-Dibromcarbazol erfolgt durch Aufbau des Carbazolgrundkörpers, wie in der Literatur beschrieben: Tidwell et al., *Eur. J. Med. Chem.* 1997, 32, 781-793.
- Eine entsprechende Funktionalisierung, die eine Verwendung als Monomer ermöglicht (also z. B. Einführung von Halogen-Endgruppen), kann prinzipiell entweder an den Vorstufen erfolgen oder als letzter Schritt an dem bereits vollständig aufgebauten monomeren Grundgerüst. Beide Varianten haben, je nach angestrebter Zielstruktur, sowohl Vor- als auch Nachteile.
- Vorab können die Funktionalitäten bereits vorhanden sein, wenn diese bei folgenden Reaktionsschritten entweder nicht oder sehr erschwert reagieren. Dies kann z. B. der Fall sein bei einfacher Substitutionsreaktion, oder wenn man unterschiedliche Reaktivitäten (z. B. Iod gegenüber Brom, bzw. Brom gegenüber Chlor) ausnutzen kann.
- Andererseits kann es auch vorteilhaft sein (bei z. B. vorliegender Substitution bzw. dirigierenden Resten), zunächst den überbrückten Carbazolgrundkörper aufzubauen und in einem letzten Schritt das Halogen einzuführen. So ist es beispielsweise möglich, in die 3- und 6-Positionen einer Carbazoleinheit Brom einzuführen (beispielsweise durch milde NBS-Bromierung, vgl. z. B. Creason et al., *J. Org. Chem.* 1972, 37, 4440), wenn die zweite Carbazoleinheit durch Substituenten blockiert ist. Wie oben geschildert, kann dieses Verfahren bei Vorhandensein (i) entsprechender blockierender Substituenten, (ii) entsprechend dirigierender Reste oder (iii) aktivierter bzw. deaktivierter Heterocyclen auch für weitere Strukturen gemäß Formel (I) im Allgemeinen angewendet werden. Ebenso ist eine Funktionalisierung in 6,6'-Position einfach möglich, wenn die 3,3'-Positionen bereits durch andere Substituenten blockiert sind.
- Ausgehend von den Halogenidderivaten können ebenfalls die entsprechenden Bisaldehydderivate, die für die Synthese olefinhaltiger Komponenten wie

30

beispielsweise Formel (XXVI) und (XXVII) verwendet werden können, hergestellt werden. Dieses Verfahren ist dem Fachmann hinlänglich bekannt und besteht i. d. R. darin, das vorhandene Halogen gegen ein Metall auszutauschen (z. B. Magnesium, Lithium) und dieses dann mit Ameisensäurederivat (z. B. Dimethylformamid) umzusetzen.

- Ausgehend von den so erzeugten Halogenidderivaten können über Standardverfahren entsprechende Bisboronsäurederivate bzw. Bisstannanderivate (die für die o. g. Polymerisationsverfahren der Typen A und C benötigt werden) hergestellt werden. Diese Verfahren sind dem Fachmann hinlänglich bekannt und bestehen i. d. R. darin, das vorhandene Halogen gegen ein Metall auszutauschen (z. B. Magnesium, Lithium) und dieses dann mit einer Boresterverbindung bzw. einer Trialkylzinnhalogenverbindung umzusetzen. Für die Herstellung von Boronsäurederivaten sind auch katalytische Verfahren zur direkten Umsetzung der Halogenide mit beispielsweise Boranen oder Diboranen unter Palladiumkatalyse bekannt. Entsprechende Monohalogenid-monoboronsäure-Derivate bzw. Monohalogenid-monostannan-Verbindungen sind bei geeigneter Stöchiometrie auch erhältlich.

Weiterhin Gegenstand der Erfindung sind bifunktionelle monomere Verbindungen gemäß Formel (LIX),



dadurch gekennzeichnet, dass die beiden funktionellen Gruppen Y, gleich oder verschieden, unter Bedingungen der C-C- bzw. C-N-Verknüpfungen copolymerisieren; die weiteren Symbole und Indizes haben dieselbe Bedeutung wie in Formel (I); die Verknüpfung von Y erfolgt an den gleichen Positionen wie für X für Formel (I) beschrieben.

Bevorzugt ausgesucht aus den Gruppen Cl, Br, I, O-Tosylat, O-Triflat, B(OH)₂, B(OR)²₂, Sn(R²)₃ und NHR².

Die C,C- bzw. C,N-Verknüpfungen sind dabei bevorzugt ausgewählt aus den Gruppen der SUZUKI-Kupplung, der YAMAMOTO-Kupplung, der STILLE-Kupplung und der HARTWIG-BUCHWALD-Kupplung.

Insbesondere bevorzugt sind hier monomere Verbindungen gemäß Formel (LIX), die nach Reaktion im Polymer zu Struktureinheiten gemäß Formel (III) bis (XXXVIII) führen.

- 10 Die in BLEND1 und BLEND3 eingemischten Struktureinheiten VERB1, bzw. die in POLY2 (= BLEND2) einpolymerisierten Struktureinheiten VERB2, bzw. die in BLEND4 eingemischten Struktureinheiten VERB3 können aus beliebigen organischen oder metalorganischen Substanzklassen ausgewählt werden mit der Bedingung, dass sie einen Transfer von so genannten Singulett-Excitionen zu Triplett-Excitionen ermöglichen und somit auch bei Raumtemperatur aus dem Triplett-Zustand Licht emittieren können: Dies sind zunächst vor allem Verbindungen, welche Schweratome, d. h. Atome aus dem Periodensystem der Elemente mit einer Ordnungszahl von mehr als 36, enthalten. Besonders geeignet sind hierfür Verbindungen, welche d- und f-Übergangsmetalle enthalten, die die o. g. Bedingung erfüllen. Ganz besonders bevorzugt sind hier entsprechende Struktureinheiten, welche Elemente der Gruppe 8 bis 10 (d. h. Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt) enthalten. Solche Verbindungen sind für alle Emissionsfarben (Blau, Grün, Rot) bekannt, die benötigt werden, um Full Colour Displays zu bauen.

- 25 VERB1 bzw. VERB3 kann eine niedermolekulare, oligomere, dendrimere oder polymere Verbindung sein. Da VERB1 bzw. VERB3 als Blend (BLEND1, BLEND3 bzw. BLEND4) verarbeitet wird, muss eine ausreichende Löslichkeit in geeigneten Lösungsmitteln (z. B. Toluol, Xylol, Anisol, THF, Methylanisol, Methylnaphthalin oder Mischungen dieser Lösemittel) gegeben sein, damit die Verarbeitung aus Lösung in diesen Lösungsmitteln möglich ist. Als niedermolekulare Struktureinheiten kommen hier z. B. verschiedene Komplexe in Frage, welche beispielsweise in den Anmeldeschriften WO 02/068435, WO 02/081488, EP 1239526 und der nicht offen gelegten Anmeldeschrift DE 10238903.9 beschrieben sind. Als Dendrimer-

Strukturen kommen hierfür Komplexe in Frage, wie beispielsweise in den Anmeldeschriften WO 99/21935, WO 01/059030 und WO 02/066552 beschrieben sind. Die entsprechenden Beschreibungen werden hiermit via Zitat als Bestandteil der Anmeldung erachtet.

5

VERB2 wird kovalent in die Polymerkette von POLY2 (= BLEND2) eingebaut. Dabei kann sowohl ein Einbau in die Haupt- wie auch in die Seitenkette des Polymers bevorzugt sein. Um den Einbau von VERB2 in POLY2 zu ermöglichen, müssen an VERB2 funktionelle polymerisierbare Gruppen vorhanden sein. Beispiele für entsprechende bromierte Komplexe, die als Monomere in Polymerisationsreaktionen eingesetzt werden können, werden beschrieben in WO 02/068435. Die entsprechenden Beschreibungen werden hiermit via Zitat als Bestandteil der Anmeldung erachtet.

10

Der erfindungsgemäße Blend BLEND1 wird nun erhalten, indem dem Polymer POLY1 Einheiten VERB1 zugemischt werden.
Der erfindungsgemäße Blend BLEND2 wird erhalten, indem dem Polymer POLY2 Struktureinheiten gemäß Formel (II) zugemischt werden.
Der erfindungsgemäße Blend BLEND3 wird erhalten, indem dem Polymer POLY3 Struktureinheiten gemäß Formel (II) sowie Einheiten VERB1 zugemischt werden.
Der erfindungsgemäße Blend BLEND4 wird erhalten, indem dem Polymer POLY3 Einheiten VERB3 zugemischt werden.

20

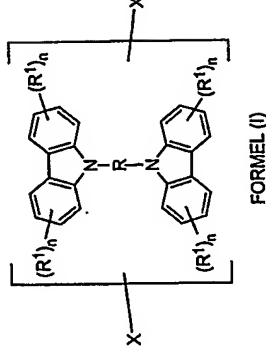
Es kann außerdem bevorzugt sein, in BLEND1 bis BLEND4 noch beliebige weitere konjugierte oder nicht-konjugierte Polymere, Oligomere, Dendrimere oder beliebige weitere niedermolekulare Verbindungen einzumischen. Die Zugabe weiterer Komponenten kann sich für manche Anwendungen als sinnvoll erweisen. So kann beispielsweise durch Zugabe einer elektronisch aktiven Substanz die Loch- bzw. Elektroneninjektion, der Loch- bzw. Elektronentransport oder das Ladungsgleichgewicht im entsprechenden Blend reguliert werden. Die Zusatzkomponente kann auch den Singulett-Triplett-Transfer erleichtern. Jedoch auch die Zugabe elektronisch inerter Verbindungen kann hilfreich sein, um

30

beispielsweise die Viskosität der Lösung oder die Morphologie des gebildeten Films zu kontrollieren. Die so erhaltenen Blends sind also auch Gegenstand der Erfindung.

Weiterhin Gegenstand der Erfindung sind konjugierte Polymere POLY4, enthaltend (A) 1 – 99,5 mol%, bevorzugt 10 – 99 mol%, besonders bevorzugt 20 – 99 mol% einer oder mehrerer Einheiten gemäß Formel (I),

5



wobei die Symbole X, R, R¹, R² und die Indizes n dieselbe Bedeutung wie unter Formel (I) besitzen, und
(B) 0,4 – 95 mol%, bevorzugt 0,5 – 80 mol%, besonders bevorzugt 1 – 50 mol%, insbesondere 2 – 25 mol%, eines oder mehrerer Triplett-Emitter, vorzugsweise in Form eines oder mehrere organischer oder metallorganischer Struktureinheiten VERB2.

10

Dabei erfolgt der Einbau der Struktureinheiten gemäß Formel (I) wie für das Polymer POLY1 beschrieben. Der Einbau der Struktureinheiten VERB2 erfolgt, wie für POLY2 bereits beschrieben, in die Haupt- und/oder Seitenkette von POLY4.

15

POLY4 kann weitere Strukturelemente (z. B. Polymer-Grundgerüst-Bausteine, Ladungsinjektions- oder -transportbausteine) enthalten, wie für POLY1 bis POLY3 beschrieben. Ebenso kann es statistisch, teilstatistisch, alternierend oder blockartig aufgebaut, kann linear, verzweigt oder dendrimer sein. Auch in POLY4 wird die Löslichkeit des Polymers vor allem durch die Substituenten R¹ an den Polymerbausteinen bestimmt. Bevorzugte Substituenten R¹ sind deshalb wie oben beschrieben. Die Synthese von POLY4 erfolgt wie für POLY1 bis POLY3 beschrieben. Besonders bevorzugte Struktureinheiten gemäß Formel (I) sind auch hier Strukturen gemäß Formel (III) bis (XXXVIII).

20

25

Des Weiteren kann bevorzugt sein, in POLY4 noch beliebige weitere konjugierte oder nicht-konjugierte Polymere, Oligomere, Dendrimere oder beliebige weitere niedermolekulare Verbindungen einzumischen, so dass auch hier ein Blend entsteht. Hier kann es bevorzugt sein, Struktureinheiten gemäß Formel (II) einzumischen, so dass der Gesamtanteil an Strukturen gemäß Formel (I) und (II) erhöht wird. Ebenso kann das Einmischen von Struktureinheiten VERB1 bevorzugt sein. Aber auch die Zugabe anderer Komponenten kann sich für manche Anwendungen als sinnvoll erweisen. So kann beispielsweise durch Zugabe einer elektronisch aktiven Substanz die Loch- bzw. Elektroneninjektion, der Loch- bzw. Elektronentransport oder das Ladungsgleichgewicht des so entstandenen Blends reguliert werden. Die Zusatzkomponente kann auch den Singulett-Triplett-Transfer erleichtern. Jedoch auch die Zugabe elektronisch inerte Verbindungen kann hilfreich sein, um beispielsweise die Viskosität der Lösung oder die Morphologie des gebildeten Films zu kontrollieren. Die so aus POLY4 erhaltenen Blends sind also auch Gegenstand der Erfindung.

15

Die Darstellung von BLEND1 bis BLEND4 (bzw. gegebenenfalls von einem Blend aus POLY4 und weiteren Komponenten) erfolgt folgendermaßen: Die Einzelbestandteile des Blends werden in einem geeigneten Mischungsverhältnis zusammengegeben und in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Toluol, Anisol, Xylole, Methylanisol, Methylnaphthalin, Chlorbenzol, cyclische Ether (z. B. Dioxan, THF, Methyldioxan) oder auch Amide (z. B. NMP, DMF) und Mischungen dieser Lösungsmittel. Alternativ können die Bestandteile des Blends auch einzeln gelöst werden. Die Lösung des Blends erhält man in diesem Fall durch Zusammenfügen der Einzellösungen im geeigneten Mischungsverhältnis. Dabei findet der Lösevorgang bevorzugt unter einer inerten Atmosphäre statt. Der Blend wird üblicherweise nicht als Feststoff (durch nochmaliges Ausfällen) isoliert, sondern direkt aus Lösung weiter verarbeitet. Ein geeignetes Verhältnis der einzelnen Komponenten ist beispielsweise eine Mischung, die insgesamt 1 – 99,5 mol%, bevorzugt 10 – 99 mol%, besonders bevorzugt 20 – 99 mol% Einheiten gemäß Formel (I) und Formel (II) enthält und 0,5 – 95 mol%, bevorzugt 0,5 – 80 mol%, besonders bevorzugt 1 – 50 mol%,

30

insbesondere – 25 mol% VERB1, VERB2 und VERB3 enthält, unabhängig davon, ob die Komponenten kovalent an ein Polymer gebunden sind oder eingemischt sind.

Die erfindungsgemäßen Blends BLEND1 bis BLEND4 und Polymere POLY4 weisen gegenüber dem o. g. Stand der Technik u. a. folgende überraschenden Vorteile auf:

5

- Die Lichtemission des Triplett-Emitters ist in erfindungsgemäßen Polymeren POLY1 bzw. Blends BLEND1 bis BLEND4 überraschend deutlich effizienter als in vergleichbaren Polymeren und Blends, die keine Einheiten gemäß Formel (I) bzw. Formel (II) enthalten (vgl. Angaben in Tabelle 1).

10

- Der Strom bei gegebener Spannung ist bei vergleichbaren Polymeren oder vergleichbaren Blends bei der Verwendung in PLEDs höher (vgl. Angaben in Tabelle 1), d. h. die Strom-Spannungskennlinie ist steiler, wenn sowohl ein konjugiertes Polymer als auch Struktureinheiten gemäß Formel (I) bzw. Formel (II) vorhanden sind (unabhängig davon, ob es sich um ein reines konjugiertes Polymer oder einen Blend handelt). Dies bringt für die Anwendung – wie oben bereits ausgeführt – deutliche Vorteile, da somit das Ziel, effiziente Vollfarbdisplays mit geringem Energieverbrauch zu erzeugen, ermöglicht wird.

15

- Die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln ist gut, d. h. in Lösungsmitteln, wie beispielsweise Toluol, Xylol, Anisol, Methylanisol oder Methylnaphthalin, sind die Blends BLEND1 bis BLEND4 bzw. die Polymere POLY4 in Konzentrationen im Bereich von mindestens 1 bis 30 g/L (je nach verwendetem Triplett-Emitter und Molekulargewicht des Polymers) löslich. Als Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische kommen beispielsweise diejenigen in Frage, wie sie in der Anmeldeschrift WO 02/072714 beschrieben bzw. zitiert sind.

20

25

Die Blends BLEND1 bis BLEND4 bzw. die Polymere POLY4 können in PLEDs verwendet werden. Für den Bau von PLEDs wird in der Regel ein allgemeines Verfahren verwendet, das entsprechend für den Einzelfall anzupassen ist. Ein solches Verfahren wurde beispielsweise in DE 10249723.0 ausführlich beschrieben.

30

Wie oben beschrieben, eignen sich die erfindungsgemäßen Blends BLEND1 bis BLEND4 bzw. die erfindungsgemäßen Polymere POLY4 ganz besonders als Elektrolumineszenzmaterialien in den derart hergestellten OLEDs oder Displays. Als

Elektrolumineszenzmaterialien im Sinne dieser Erfindung gehen aus den Beispielen, die als aktive Schicht in einer OLED bei Anlegen eines elektrischen Feldes Licht abstrahlen (lichtemittierende Schicht).

5 Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung eines

erfindungsgemäßen Blends BLEND1 bis BLEND4 bzw. eines erfindungsgemäßen Polymers POLY4 in einer OLED als Elektrolumineszenzmaterial.

10 Gegenstand der Erfindung ist somit ebenfalls eine OLED mit einer oder mehreren aktiven Schichten, wobei mindestens eine dieser aktiven Schichten ein oder mehrere erfindungsgemäße Blends BLEND1 bis BLEND4 bzw. erfindungsgemäße Polymere POLY4 enthält.

15 OLEDs finden z. B. Anwendung als selbstleuchtende Anzeigeelemente, wie Kontrolllampen, alphanumerische Displays, mehr- oder vollfarbige Displays, Hinweis schilder und in optoelektronischen Kopplern.

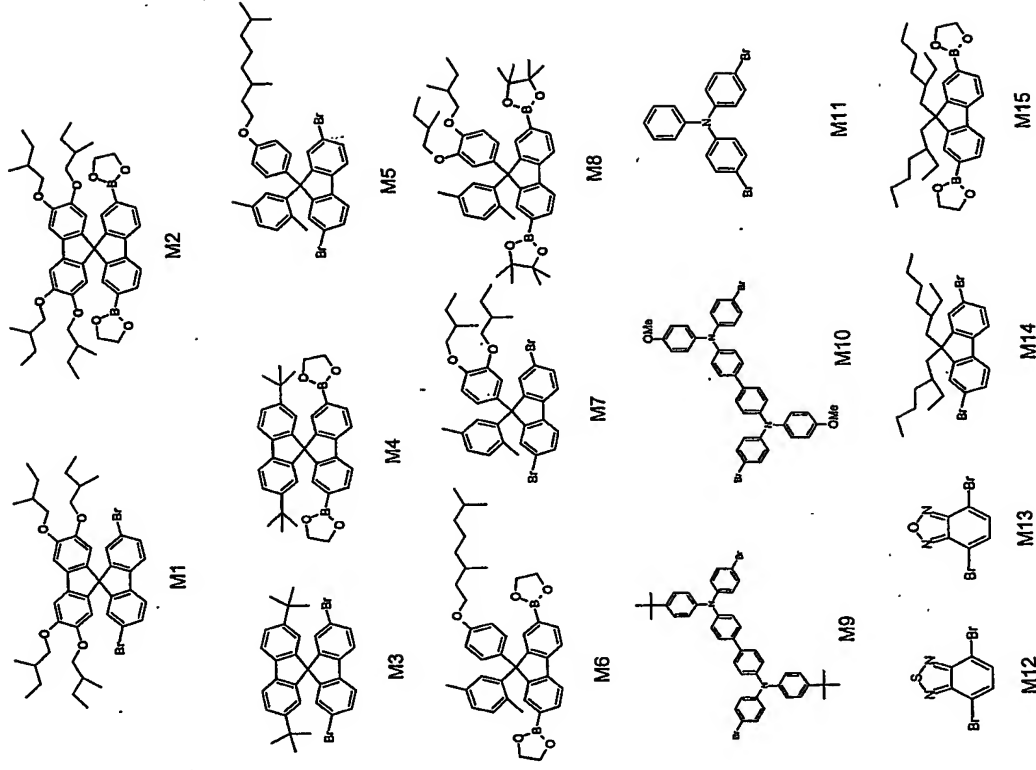
20 Im vorliegenden Anmeldetext und auch in den im Weiteren folgenden Beispielen wird auf die Verwendung erfindungsgemäßer Blends BLEND1 bis BLEND4 bzw. erfindungsgemäßer Polymere POLY4 in Bezug auf OLEDs und die entsprechenden Displays abgezielt. Trotz dieser Beschränkung der Beschreibung ist es für den Fachmann ohne weiteres erfindersches Zutun möglich, die erfindungsgemäßen Polymere oder Blends auch für weitere Verwendungen in anderen elektronischen Devices (Vorrichtungen) zu benutzen, z. B. für organische Solarzellen (O-SCs), nicht-lineare Optik oder auch organische Laserdioden (O-Laser), um nur einige Anwendungen zu nennen.

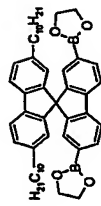
Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch einschränken zu wollen.

Teil A: Synthese der Monomere und Blendbestandteile:

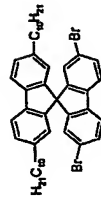
Beispiele A1: Synthese der Monomere für POLY1

Die Synthese der Monomere M1 bis M23 ist bereits in WO 02/077060 und der darin zitierten Literatur ausführlich beschrieben worden. Die Monomere sind zur besseren Übersicht im Folgenden nochmals dargestellt:

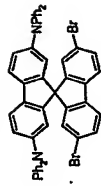




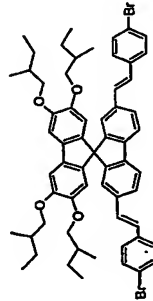
M16



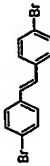
M17



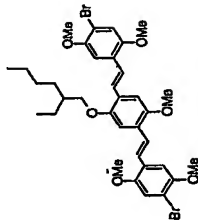
M18



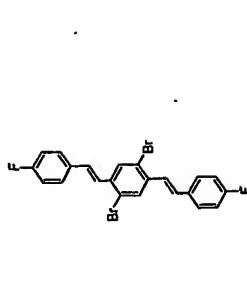
M19



M20



M21

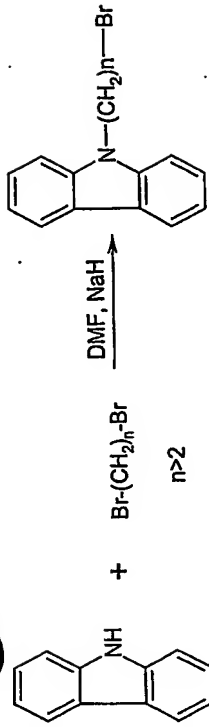


M22

Beispiele A2: Erfindungsgemäße Monomere gemäß Formel (I)

Die Monomere gemäß Formel (I) werden im Folgenden als „EM“ (= erfindungsgemäßes Monomer) bezeichnet.

3,6-Dibromcarbazon wurde gemäß Smith et al., *Tetrahedron* 1992, 48, 7479-7488 synthetisiert. Die Synthese von 3-Methylcarbazon erfolgte gemäß P. Bhattacharyya et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1984, 1668-1669. Die strukturelle Integrität aller Produkte wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bewiesen, die Reinheit der Produkte wurde mittels HPLC bestimmt.



N-(ω-Bromalkyl)carbazol: Allgemeine Beschreibung

Die Synthesen zur Darstellung von (ω-Bromalkyl)carbazolen sind weitgehend identisch, daher kann hier eine allgemeine Beschreibung für alle Reaktionen erfolgen:

Unter Schutzgas werden 44 mmol Natriumhydrid zu einer Suspension von 40 mmol Carbazol in 100 mL trockenem THF gegeben. Nachdem die Wasserstoffentwicklung abgeschlossen ist, werden 400 mmol des entsprechenden α,ω-Dibromalkans durch ein Septum zugegeben und unter Ausschluss von Feuchtigkeit über Nacht bei RT gerührt. Das entstehende Natriumbromid wird abfiltriert, THF im Vakuum entfernt und überschüssiges Dibromalkan im Ölpumpen-Vakuum zurückgewonnen. Das Produkt wird durch Säulenchromatographie (Silicagel / CHCl₃) isoliert.

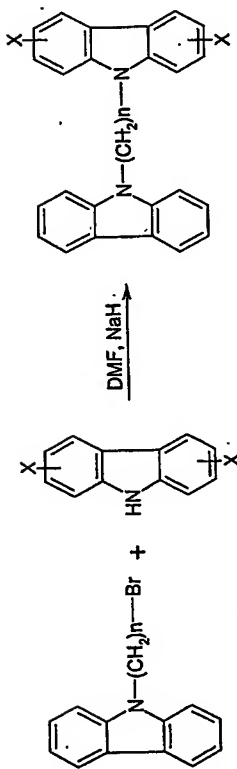
N-(3-Brompropyl)carbazol (n = 3): 6,68 g (40 mmol) Carbazol, 80,8 g (40,6 mL, 400 mmol) 1,3-Dibrompropan, 1,06 g (44 mmol) NaH, 100 mL THF.
Ausbeute: 9,2 g (56 %), HPLC-Reinheit 99,4 %.

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): 8,11 (d, J = 8,7 Hz, 2H), 7,48 (m, 4H), 7,24 (m, 2H), 4,51 (t, J = 6,35 Hz, 2H), 3,39 (t, J = 6,35 Hz, 2H), 2,43 (m, 2H).

N-(4-Brombutyl)carbazol (n = 4): 6,68 g (40 mmol) Carbazol, 86,36 g (47,2 mL, 400 mmol) 1,4-Dibrombutan, 1,06 g (44 mmol) NaH, 100 mL THF.
Ausbeute: 8,58 g (71 %), HPLC-Reinheit 99,5 %.

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): 8,11 (d, J = 8,7 Hz, 2H), 7,48 (m, 4H), 7,24 (m, 2H), 4,35 (t, J = 6,35 Hz, 2H), 3,37 (t, J = 6,35 Hz, 2H), 2,43-1,81 (m, 4H).

Monomere aus Alkylcarbazoldimeren: Allgemeine Beschreibung



$n > 1$ X = Cl, Br, I

Die Synthesen zur Darstellung von 3,6- oder 2,7-Dihaloge-N-(N-carbazolyl)alkylcarbazol (X = Cl, Br, I) sind weitgehend identisch, daher kann hier eine allgemeine Beschreibung für alle Reaktionen erfolgen.

In einem 500 mL Kolben mit Rückflusskühler werden unter Schutzgas 990 mg (41,2 mmol) Natriumhydrid in 80 mL trockenem DMF suspendiert. Zu dieser Reaktionsmischung wird eine Lösung aus 30,8 mmol 3,6- oder 2,7-Dihalogencarbazol (X = Cl, Br, I) in 80 mL DMF innerhalb 20 min bei RT zugegeben. Anschließend wird eine Lösung aus 30,8 mmol N-(ω-Bromalkyl)carbazol in 50 mL trockenem DMF zugegeben und 8 h auf 60 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden vorsichtig 300 mL Wasser und 200 mL Ethylacetat zugesetzt. Die Phasen werden getrennt, die organische Phase mit 4 x 50 mL H₂O gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und die Lösungsmittel in Vakuum entfernt. Das reine Produkt erhält man durch wiederholte Umkristallisation aus n-Hexan.

EM1: 3,6-Dibrom-N-(N-carbazolyl)propylcarbazol (X = Br, n = 3): 10,0 g (30,8 mmol) 3,6-Dibromcarbazol, 8,9 g (30,8 mmol) N-(3-brompropyl)carbazol, 0,99 g (41,2 mmol) NaH, 160 mL DMF.

Ausbeute: 13,8 g (85 %), HPLC-Reinheit 99,9 %.

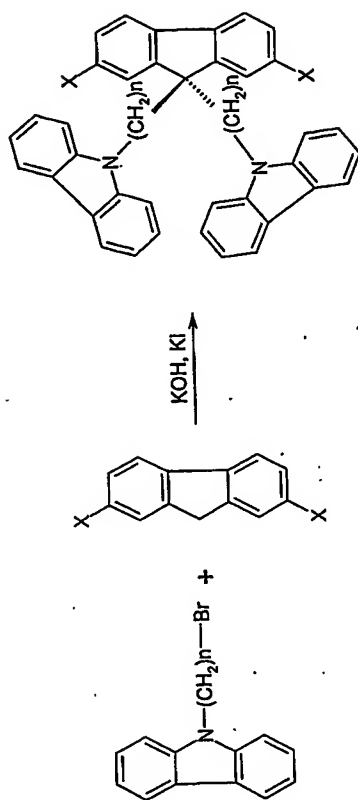
¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): 8,12 (m, 4H), 7,45 (d, J = 8,7 Hz, 2H), 7,44-7,39 (m, 2H), 7,28-7,20 (d, J = 8,7 Hz, 4H), 6,77 (d, J = 8,7 Hz, 2H), 4,38 (t, J = 7,0 Hz, 2H), 3,23 (t, J = 7,36 Hz, 2H), 2,43 (m, 2H).

EM2: 3,6-Dibrom-N-(N-carbazolyl)butylcarbazol (X = Br, n = 4): 10 g (30,8 mmol) 3,6-Dibromcarbazol, 9,3 g (30,8 mmol) N-(4-Brombutyl)carbazol, 0,99 g (41,2 mmol) NaH, 160 mL DMF.

Ausbeute: 14,6 g (87 %), HPLC-Reinheit 99,9 %.

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): 8,11 (m, 4H), 7,44 (d, J = 8,7 Hz, 2H), 7,43-7,39 (m, 2H), 7,28-7,20 (d, J = 8,7 Hz, 4H), 6,77 (d, J = 8,7 Hz, 2H), 4,34 (t, J = 6,35 Hz, 2H), 3,36 (t, J = 6,35 Hz, 2H), 2,42-1,80 (m, 4H).

Fluorencarbazoldimere



$n > 1$

EM3: 2,7-Dibrom-9,9-bis(3-(N-carbazolyl)propyl)fluoren (X = Br, n = 3):

Unter Schutzgas wurden 9,0 g (28 mmol) 2,7-Dibromfluoren, 16,4 g (57 mmol) N-(3-Brompropyl)carbazol und 0,5 g (3 mmol KI) in 56 mL DMSO bei RT gerührt, bis eine klare Lösung entstand. Anschließend wurden portionsweise 6,6 g (119 mmol) KOH zugegeben. Nach 1 h wurde die Mischung mit 200 mL Wasser versetzt und mit CHCl₃ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, und das entstandene Öl wurde durch Säulenchromatographie (Silicagel, Hexan/EE 40 : 1) aufgereinigt.

Ausbeute: 15,5 g (76 %), HPLC-Reinheit: 99,5 %.

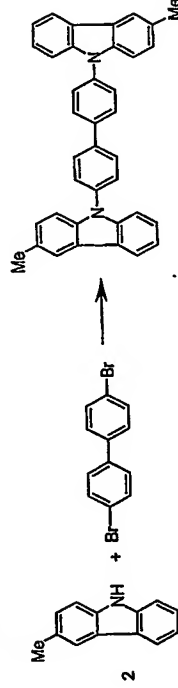
¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): 8,10 (m, 4H), 7,88 (s, 2H), 7,61 (d, J = 7,9 Hz, 2H), 7,55 (d, J = 7,9 Hz, 2H), 7,44-7,38 (m, 4H), 7,28-7,17 (m, 8H), 4,30 (t, J = 7,02 Hz, 4H), 2,21 (t, J = 7,36 Hz, 4H), 1,91 (m, 4H).

EM4: 2,7-Dibrom-9,9-bis(4-(N-carbazolyl)butyl)fluoren (X = 4):

Die Synthese erfolgte in Analogie zur Synthese von EZ3. 9,0 g (28 mmol) 2,7-Dibromfluoren, 17,2 g (57 mmol) N-(4-Brombutyl)carbazol, 0,5 g (3 mmol) KI, 6,6 g (119 mmol) KOH, 56 mL DMSO.

Ausbeute: 15,4 g (73 %), HPLC-Reinheit 99,5 %.

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): 8,11 (m, 4H), 7,68 (s, 2H), 7,60 (d, J = 7,9 Hz, 2H), 7,43 (d, J = 7,9 Hz, 2H), 7,43-7,36 (m, 4H), 7,27-7,15 (m, 8H), 4,35 (t, J = 6,35 Hz, 4H), 2,23 (t, J = 6,35 Hz, 4H), 1,90-1,31 (m, 8H).

Biphenylcarbazol**4,4'-Bis(3-methylcarbazol-9-yl)biphenyl**

7,5 g (25 mmol) 4,4'-Dibrombiphenyl wurden in 95 mL p-Xylol vorgelegt, und die Lösung wurde 30 min. mit Argon entgast. Dann wurden zuerst 20,1 g (150 mmol)

Kaliumphosphat, anschließend eine Lösung aus 0,27 g (1,5 mmol) Chlor-

di^{tert}Butylphosphin / 0,29 g (3 mmol) NaO^{tert}Bu / 5 mL p-Xylol und 10 Minuten später 0,11 g (0,5 mmol) Pd(II)acetat zugegeben. Nach Zugabe von 18,1 g (100 mmol) 3-

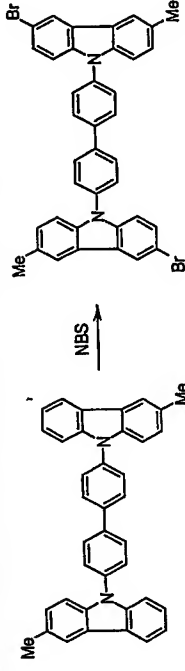
Methylcarbazol wurde die Mischung 3 Tage bei 125 °C unter Rückfluss erhitzt. Die

Mischung wurde mit 120 mL Wasser versetzt und einige Stunden gerührt. Der

Feststoff wurde abgesaugt, mit Xylol und Wasser nachgewaschen und aus EtOH umkristallisiert.

Ausbeute: 21 g (95 %), HPLC-Reinheit 99,3 %.

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): 8,97 (d, J₄ = 2,0 Hz, 2H), 8,35 (dd, J₃ = 9,2 Hz, J₄ = 2,0 Hz, 2H), 8,12 (d J₃ = 7,8 Hz, 2H), 7,55 (t, J₃ = 8,2 Hz, 2H), 7,49 (d, J₃ = 8,2 Hz, 2H), 7,46 (d, J₃ = 9,2 Hz, 2H), 7,40 (d, J₃ = 8,3 Hz, 4H), 7,35 (d, J₃ = 8,3 Hz, 4H), 7,34 (t, J₃ = 7,8 Hz, 2H), 2,35 (s, 3H)

EM5: 4,4'-Bis(3-methylcarbazol-9-yl)biphenyl

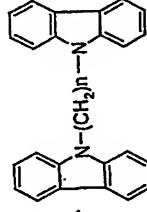
10,25 g (20 mmol) 4,4'-Bis(3-methylcarbazol-9-yl)biphenyl wurde in 30 mL trockenem Acetonitril gelöst. Unter Schutzgas wurden langsam 7,1 g (40 mmol) N-Bromsuccinimid hinzugegeben und 21 h bei RT gerührt. Der Rückstand wurde filtriert und mit etwas Acetonitril und anschließend mit heißem Wasser gewaschen. Das Produkt wurde durch Umkristallisation aus Dioxan gereinigt.

Ausbeute: 12 g (90 %), HPLC-Reinheit 99,3 %.

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): 8,99 (d, J₄ = 2,0 Hz, 2H), 8,40 (dd, J₃ = 9,2 Hz, J₄ = 2,0 Hz, 2H), 8,22 (d J₃ = 7,8 Hz, 2H), 7,56 (t, J₃ = 8,2 Hz, 2H), 7,52 (d, J₃ = 8,2 Hz, 2H), 7,47 (d, J₃ = 9,2 Hz, 2H), 7,43 (d, J₃ = 8,3 Hz, 4H), 7,35 (t, J₃ = 7,8 Hz, 2H), 2,36 (s, 6H).

Beispiele A3: Blendbestandteile gemäß Formel (II)

Die Blendbestandteile gemäß Formel (I) werden im Folgenden als CARB bezeichnet.

CARB1: N-(N-Carbazolyl)propyl-carbazol (n = 3):

Unter Schutzgas wurden 0,99 g (41,2 mmol) Natriumhydrid zu einer Suspension aus 5,15 g (30,8 mmol) Carbazol in 160 mL trockenem THF gegeben. Nachdem die Wasserstoffentwicklung abgeschlossen war, wurden 3,11 g (15,4 mmol) 1,3-Dibrompropan durch ein Septum zugegeben und unter Ausschluss von Feuchtigkeit über Nacht bei RT gerührt. Das entstehende Natriumbromid wurde abfiltriert, THF im

Im Folgenden ist beispielhaft die Synthese zweier Polymere des Typs POLY1 beschrieben, die Monomere gemäß Formel (I) enthalten.

Beispiel 5 : Synthese von Polymer P1:

3,1706 g (4 mmol) Monomer M2, 1,9650 g (2,4 mmol) Monomer M1, 0,6069 g (0,8 mmol) Monomer M9, 0,4258 g (0,8 mmol) EM1 und 4,05 g (2,2 Äquivalente) Kaliumphosphat Hydrat wurden gelöst in 25 mL Dioxan, 25 mL Toluol und 7 mL H₂O (alle Lösungsmittel sauerstofffrei). Die Reaktionslösung wurde 30 Minuten bei 40 °C mit Argon entgast. Dann wurden 0,45 mg (0,025 %) Pd(OAc)₂ und 3,65 mg (0,15 %) P(o-tolyl)₃ als Katalysator zugegeben, und die Lösung wurde 4 h unter Rückfluss unter einer Argon-Atmosphäre erhitzt. Das Endcapping wurde mit 24 mg 3,4-Bis(pentoxyl-benzolboronsäure in 20 mL sauerstofffreiem Toluol durchgeführt und 1 h unter Rückfluss erhitzt. Dann wurden 40 mg 3,4-Bis(pentoxyl-benzolbromid in 10 mL sauerstofffreiem Toluol zugegeben und 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Zugabe von weiteren 50 mL Toluol wurde die Polymerlösung bei 60 °C mit 100 mL 0,01 %-iger wässriger NaCN-Lösung 3 h gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase mit 4 x 100 mL H₂O gewaschen. Das Polymer wurde durch Eintropfen in 300 mL Methanol ausgefällt und filtriert. Weitere Reinigung erfolgte durch Lösen in 300 mL THF bei 60 °C unter Argon, Filtration über Celit und erneute Ausfällung durch Zugabe von 600 mL Methanol. Das Polymer wurde filtriert und unter Vakuum getrocknet. Es wurden 4,73 g (93 % d. Th.) Polymer isoliert, $M_w = 352.000$ g/mol, $M_n = 93.000$ g/mol, Polydispersität = 3,8 (GPC in THF mit PS als Standard).

Beispiel 6 : Synthese von Polymer P2:

3,1706 g (4 mmol) Monomer M2, 1,0825 g (1,6 mmol) Monomer M7, 1,7726 g (2,4 mmol) EM3 und 4,05 g (2,2 Äquivalente) Kaliumphosphat Hydrat wurden gelöst in 37,5 mL Dioxan, 12,5 mL Toluol und 7 mL H₂O (alle Lösungsmittel sauerstofffrei). Die Reaktionslösung wurde 30 Minuten bei 40 °C mit Argon entgast. Dann wurden 0,45 mg (0,025 %) Pd(OAc)₂ und 3,65 mg (0,15 %) P(o-tolyl)₃ als Katalysator zugegeben, und die Lösung wurde 3 h unter Rückfluss unter einer Argon-Atmosphäre erhitzt. Die hochviskose Polymerlösung wurde mit 50 mL Toluol verdünnt. Dann wurde das Endcapping durchgeführt, indem 24 mg 3,4-Bis(pentoxyl-

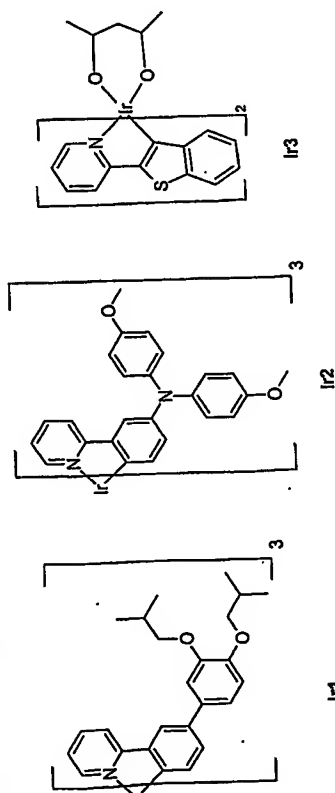
Vakuum entfernt und überschüssiges Dibrompropan im Ölbad unter Vakuum zurückerwonnen. Das Produkt wurde durch Säulenchromatographie (Silicagel / CHCl₃) gereinigt.

Ausbeute: 5,4 g (94 %), HPLC-Reinheit 99,9 %.

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): 8,11 (m, 4H), 7,44-7,38 (m, 4H), 7,28-7,17 (m, 8H), 4,49 (t, J = 7,02 Hz, 4H), 2,22 (m, 2H).

Beispiele A4: Struktureinheiten VERB2 zur Verwendung in Blends

Bei den hier beispielhaft verwendeten Verbindungen VERB2 handelt es sich um Derivate von tris-(Phenylpyridyl)-Iridium(III). Die Synthese dieser Verbindungen ist bereits beschrieben in der Anmeldeschrift WO 02/081488 und in der noch nicht offen gelegten Patentanmeldung DE 10238903.9. Zur Übersicht sind die beispielhaft hier verwendeten Iridium-Komplexe im Folgenden nochmals aufgeführt:



Teil B: Herstellung der Polymere

Die Synthese konjugierter Polymere POLY3, die keine Einheiten gemäß Formel (I) und keine Verbindungen VERB2 enthalten, ist bereits beispielsweise in den Anmeldeschriften WO 02/077060, DE 10143353.0, DE 10249723.0 und DE 10304819.7 beschrieben. Diese sind via Zitat Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

benzoboronsäure in 20 mL sauerstofffreiem Toluol zugegeben. Nach 1 h unter Rückfluss erhitzen, dann erfolgte Zugabe von 40 mg 3,4-Bis(pentoxo-benzolbromid in 30 mL Toluol und 1 h unter Rückfluss erhitzen. Die Polymerlösung wurde nochmals mit 50 mL Toluol verdünnt und bei 60 °C mit 100 mL 0,01 %-iger wässriger NaCN-Lösung 3 h gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase mit 4 x 100 mL H₂O gewaschen. Das Polymer wurde durch Eintropfen in 400 mL Methanol ausgefällt und filtriert. Weitere Reinigung erfolgte durch Lösen in 350 mL THF bei 60 °C unter Argon, Filtration über Celit und erneute Ausfällung durch Zugabe von 700 mL Methanol. Das Polymer wurde filtriert und unter Vakuum getrocknet. Es wurden 4,69 g (90 % d. Th.) Polymer isoliert, $M_w = 681.000$ g/mol, $M_n = 202.000$ g/mol, Polydispersität = 3,4 (GPC in THF mit PS als Standard).

Weitere Polymere wurden analog den Beschreibungen für P1 und P2 dargestellt.

Bespiele 7 Teil C: Herstellung der Blends

Die Herstellung der Blends erfolgt durch Lösen der Blendbestandteile im gewünschten Verhältnis und in der gewünschten Konzentration in einem geeigneten Lösemittel. Als Lösemittel wurde hier beispielhaft Toluol verwendet. Dabei wurde der Lösevorgang in einer inerten Atmosphäre bei 60 °C durchgeführt. Die Lösung wurde ohne Isolierung des Blends (nochmaliges Ausfällen der Feststoffanteile) direkt verarbeitet.

Alternativ können die Komponenten auch einzeln gelöst und dann über die entsprechenden Volumina zu einer gemeinsamen Lösung vereinigt werden.

Alle so erhaltenen Blends BLEND1 bis BLEND4 wurden auch für einen Einsatz in PLEDs untersucht. Wie PLEDs dargestellt werden können, ist zum einen oben schon ausgeführt und wird detaillierter noch in Teil C beschrieben.

Einige Device-Eigenschaften (Farbe, Effizienz, Betriebsspannung) der erfindungsgemäßen Blends BLEND1 bis BLEND4 und Polymere POLY4 sind in Tabelle 1 aufgeführt. Außerdem werden Vergleichspolymere und Blends beschrieben, die keine Einheiten gemäß Formel (I) bzw. Formel (II) enthalten.

Die Tabelle enthält Beispiel 7a-f und entsprechende Vergleichsbeispiele 8 a-d.

Beispiel D: Herstellung und Charakterisierung von LEDs

Die Herstellung der LEDs ist bereits in DE 10249723.0 und der darin zitierten

Literatur ausführlich beschreiben.

Die mit erfindungsgemäßen Blends BLEND1 bis BLEND4 bzw. Polymeren POLY4 erhaltenen Resultate sind in der Tabelle in Teil B zusammengefasst.

5

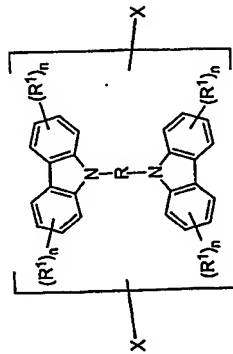
Tabelle 1
a) Anteile der verschiedenen Monomere im Polymer in mol%.
b) Art und Anteile der Blendbestandteile CARB und VERB2 und sonstiger Blendbestandteile an der Gesamtzusammensetzung von VERB1 in Gew.%.
c) CPB = 2,2',7',7''-Tetra(N-carbazolyl)-9,9'-spirobifluoren, PVK = Poly(vinylcarbazol).
d) Zur Herstellung der OLEDs siehe Teil C.
e) CIE-Koordinaten: Chromazitäts-Koordinaten der Commission Internationale de l'Eclairage.

5

Beispiel	Zusammensetzung POLY1				Zusammensetzung				Elektrolumineszenz			
	M1 ^a	M2 ^a	M9 ^a	EM ^a	CARB ^b	VERB2 ^b	Sonstige ^b	λ_{max} [nm]	Max. Eff. [cd/A]	U @ 100 cd/m ² [V]	CIE xy ^e	
Beispiel 7a	30	50	10	10 EM1		12 (8%)		605 nm	9.28 cd/A	7.71 V	0.60 / 0.40	
Beispiel 7b	30	50	10	10 EM1		13 (8%)		620 nm	4.35 cd/A	4.42 V	0.69 / 0.31	
Beispiel 7c	30	50	10	10 EM1	20	12 (8%)		607 nm	9.37 cd/A	7.82 V	0.61 / 0.39	
Beispiel 7d	30	50	10	10 EM1	20	13 (8%)		620 nm	4.86 cd/A	4.16 V	0.69 / 0.31	
Beispiel 7e	30	50	10	10 EM1	40	12 (8%)		609 nm	9.31 cd/A	7.25 V	0.61 / 0.39	
Beispiel 7f	30	50	10	10 EM1	40	13 (8%)		620 nm	5.38 cd/A	3.83 V	0.69 / 0.31	
Beispiel 8a						12 (2%)	18% CPB ^c 80% PVK ^c	600 nm	0.18 cd/A	6.70 V	0.57 / 0.43	
Beispiel 8b	40	50	10			12 (5%)	18% CPB ^c 80% PVK ^c	605 nm	0.40 cd/A	6.52 V	0.60 / 0.40	
Beispiel 8c	40	50	10			13 (2%)	18% CPB ^c 80% PVK ^c	620 nm	1.06 cd/A	9.91 V	0.67 / 0.33	
Beispiel 8d	40	50	10			12 (8%)	80% PVK ^c	609 nm	0.32 cd/A	8.78 V	0.60 / 0.40	

Patentansprüche

1. Mischungen (Blends), enthaltend
 (A) mindestens ein konjugiertes Polymer
 (B) mindestens eine überbrückte Carbazoleinheit, und
 (C) mindestens einen Triplett-Emitter.
2. Mischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens 0,5 Gew.-% mindestens eines konjugierten Polymeren, mindestens 1 Gew.-% mindestens einer überbrückten Carbazoleinheit und mindestens 0,5 Gew.-% mindestens eines Triplett-Emitters enthält.
3. Mischung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung als überbrückte Carbazoleinheit mindestens eine Verbindung der Formel (I)

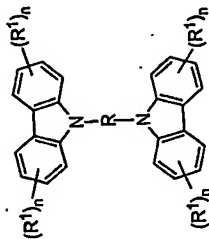


FORMEL (I)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung besitzen:
 R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylenkette mit 1 bis 40 C-Atomen, die mit R^1 substituiert oder unsubstituiert sein kann, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch $N-R^2$, O, S, $-CO-$, $-CO-O-$, Atome durch Fluor ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, ein aromatisches oder

heteroaromatisches Ringsystem mit 2 bis 40 C-Atomen, welches mit R^1 substituiert oder unsubstituiert sein kann, eine mit R^1 substituierte oder unsubstituierte Vinyleneinheit, eine Acetyleneinheit oder eine Kombination dieser Systeme; die aromatischen Einheiten können dabei auch Teil eines größeren kondensierten Systems bilden; die möglichen Substituenten R^1 können optional an jeder freien Position sitzen;
 R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch $N-R^2$, O, S, $-CO-O-$, $O-CO-O$ ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R^1 substituiert sein können; dabei können auch zwei oder mehrere Reste R^2 miteinander ein Ringsystem bilden;
 R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S, $-CO-O-$, $O-CO-O$ ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Arylgruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R^1 substituiert sein können; dabei können auch zwei oder mehrere Reste R^2 miteinander ein Ringsystem bilden;
 n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4, mit der Maßgabe, dass n nicht 4 sein darf, wenn eine Verknüpfung mit der Polymerkette (also X) an dieser Pharyleneinheit erfolgt, und dass n nicht 3 oder 4 sein darf, wenn beide Verknüpfungen mit der Polymerkette (also X) an dieser Pharyleneinheit erfolgen;
 X beschreibt die Verknüpfung der Einheit mit dem konjugierten Polymer,

und/oder der Formel (II)



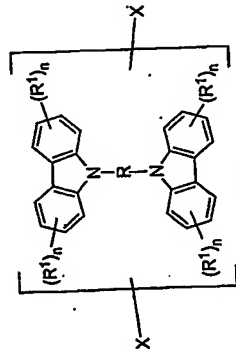
FORMEL (II)

wobei die Symbole R, R¹, R² und die Indizes n dieselbe Bedeutung wie unter Formel (I) besitzen, enthält.

4. Mischungen BLEND1 gemäß Anspruch 1, enthaltend

- (A) 5 – 99,5 Gew. % mindestens eines konjugierten Polymers POLY1, das 1 – 100 mol %, bevorzugt 1-99,5 mol %, besonders bevorzugt 10 – 100 mol %, insbesondere 20 – 100 mol % einer oder mehrerer Einheiten gemäß

Formel (I) enthält,



FORMEL (I)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung besitzen:

- R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 1 bis 40 C-Atomen, die mit R¹ substituiert oder unsubstituiert sein kann, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch N-R², O, S, -CO-O-, -O-CO- oder O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch

Fluor ersetzt sein können, ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem mit 2 bis 40 C-Atomen, welches mit R¹ substituiert oder unsubstituiert sein kann, eine mit R¹ substituierte oder unsubstituierte Vinyleneinheit, eine Acetyleneinheit oder eine Kombination dieser Systeme; die aromatischen Einheiten können dabei auch Teil eines größeren kondensierten Systems bilden; die möglichen Substituenten R¹ können potentiell an jeder freien Position sitzen;

R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch N-R², O, S, -CO-O-, O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R¹ substituiert sein können, eine mit R² substituierte oder unsubstituierte Vinyl- oder Acetylengruppe oder Cl, F, CN, N(R²)₂, B(R²)₂, Si(R³)₃, wobei auch zwei oder mehrere Reste R¹ miteinander ein Ringsystem bilden können;

R² ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S, -CO-O-, O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Arylgruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R¹ substituiert sein können; dabei können auch zwei oder mehrere Reste R² miteinander ein Ringsystem bilden;

n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4, mit der Maßgabe, dass n nicht 4 sein darf, wenn an derselben Phenyneinheit eine Verknüpfung an das Polymer erfolgt, und dass n nicht 3 und nicht 4 sein

darf, wenn an derselben Phenyleinheit beide Verknüpfungen an das Polymer erfolgen;

X beschreibt die Verknüpfung mit der Polymerkette;

und außerdem enthaltend

- (B) 0,5 – 95 Gew.%, bevorzugt 0,5 – 80 Gew.%, besonders bevorzugt 1 – 50 Gew.%, insbesondere 2 – 25 Gew.%, eines oder mehrerer Triplet-Emitter (VERB1).

5

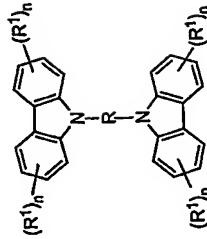
5. Mischungen BLEND2 gemäß Anspruch 1, enthaltend

- (A) 0,5 – 99 Gew.% mindestens eines konjugierten Polymers POLY2, das 0,5 – 99,5 mol%, vorzugsweise 0,5 bis 100 mol% einer oder mehrerer Triplet-Emitter (VERB2) kovalent gebunden enthält

10

und

- (B) 1 – 99,5 Gew.% einer Struktureinheit gemäß Formel (II)



FORMEL (II)

wobei die Symbole R, R¹, R² und die Indizes n dieselbe Bedeutung wie in Anspruch 4 unter Formel (I) besitzen.

15

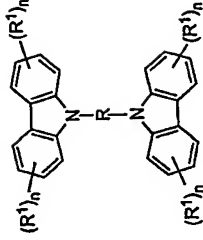
6. Mischungen BLEND3 gemäß Anspruch 1, enthaltend

- (A) 0,5 – 98,5 Gew.% eines beliebigen konjugierten Polymers POLY3;

und

- (B) 1 – 99 Gew.%, bevorzugt 10 – 98,5 Gew.%, besonders bevorzugt 20 – 98,5 Gew.% einer Struktureinheit gemäß Formel (II)

20



FORMEL (II)

wobei die Symbole R, R¹, R² und die Indizes n dieselbe Bedeutung wie in Anspruch 4 unter Formel (I) besitzen.

und

- (C) 0,5 – 95 Gew.%, bevorzugt 0,5 – 80 Gew.%, besonders bevorzugt 1 – 50 Gew.%, insbesondere 2 – 25 Gew.%, einer oder mehrerer Triplet-Emitter (VERB1).

5

7. Mischungen BLEND4 gemäß Anspruch 1, enthaltend

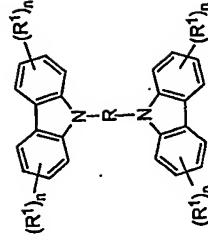
- (A) 0,5 – 98,5 Gew.% mindestens eines beliebigen konjugierten Polymers POLY3;

und

- (B) 1,5 – 99,5 Gew.% einer Verbindung VERB3, die einen oder mehrere Triplet-Emitter kovalent an mindestens eine Struktureinheit gemäß Formel (II) gebunden enthält,

10

15



FORMEL (II)

wobei die Symbole R, R¹, R² und die Indizes n dieselbe Bedeutung wie in Anspruch 4 unter Formel (I) besitzen und die Bindung zwischen dem Triplet-

Emittent und der Struktureinheit gemäß Formel (II) an beliebigen Positionen des Triplett-Emitters und der Struktureinheit gemäß Formel (II) erfolgen kann.

8. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Struktureinheiten gemäß Formel (I) über die 3,6-Position oder die 2,7-Position eines Carbazols in POLY1 eingebaut sind.

9. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Struktureinheiten gemäß Formel (I) über die 3,3'-Position oder die 2,2'-Position beider Carbazoleinheiten in POLY1 eingebaut sind, sofern R eine Aryl-, Heteroaryl-, Vinyl- oder Acetyleneinheit oder eine Kombination dieser Systeme beschreibt.

10. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Struktureinheiten gemäß Formel (I) über die Brücke R oder über ein oder zwei Substituenten R¹ in POLY1 eingebaut sind, sofern R bzw. R¹ eine Aryl-, Heteroaryl-, Stilbenyl- oder Tolanyleneinheit oder eine Kombination dieser Systeme beschreibt.

11. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die weiteren Strukturelemente der konjugierten Polymeren POLY1 bis POLY3 aus den Gruppen ortho-, meta- oder para-Phenylene, 1,4-Naphthylene, 9,10-Anthracenylene, 2,7-Phenanthrenylene, 1,6-bzw. 2,7- bzw. 4,9-Pyrene oder 2,7-Tetrahydropyrene, Oxadiazolylene, 2,5-Thiophenylene, 2,5-Pyrrolylene, 2,5-Furanylene, 2,5-Pyridylene, 2,5-Pyrimidinylene, 5,8-Chinolinylene, Fluorene, Spiro-9,9'-bifluorene, Indenofluorene oder Heteroindenofluorene ausgewählt sind.

12. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass in den konjugierten Polymeren POLY1 bis POLY3

weitere Strukturelemente anwesend sind, die Ladungstransport und/oder die Ladungsinjektion und/oder das Ladungsgleichgewicht verbessern.

13. Mischungen gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die weiteren Strukturelemente aus den Gruppen der Triarylamine bzw. der Oxadiazolylene ausgewählt sind.

14. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass in den konjugierten Polymeren POLY1 bis POLY3 keine Substituenten mit mehr als 12 C-Atomen in einer linearen Kette enthalten sind.

15. Mischungen gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass für die Symbole und Indizes der Formel (I) folgendes gilt:

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte Alkylenkette mit 3 bis 10 C-Atomen, die unsubstituiert oder mit R¹ substituiert sein kann, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch N-R², O, S ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem, ausgewählt aus Thiophen, Benzol, Naphthalin, Anthracen, Pyren oder Phenanthren, welches unsubstituiert oder mit ein oder zwei Substituenten R¹ substituiert sind, ein 9,9'-substituiertes Fluoren, ein Stilbenyl- oder Tolanylsystem, welches an den freien Positionen 0 bis 2 Substituenten R¹ trägt, oder Kombinationen dieser Systeme;

R¹, R² sind wie in Anspruch 1 beschrieben;

n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1 oder 2;

die Verknüpfung mit der Polymerkette erfolgt über die 3,6- oder die 2,7-

Position oder über die 3,3'-Position, sofern R ein Aryl-, Heteroaryl-, Stilbenyl-

oder Tolanylsystem ist, oder über zwei Position an R selbst oder an R¹, sofern

R bzw. R¹ ein Aryl-, Heteroaryl-, Stilbenyl- oder Tolanylsystem ist, so dass die

Anzahl der aromatischen Atome zwischen den Verknüpfungsstellen ein

Vielfaches von vier ist und, dass für die Symbole und Indizes der Formel (II) gilt:

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte Alkylkette mit 3 bis 10 C-Atomen, die unsubstituiert oder mit R^1 substituiert sein kann, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch N- R^2 , O, S ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem, ausgewählt aus Thiophen, Benzol, Naphthalin, Anthracen, Pyren oder Phenanthren, welches unsubstituiert oder mit ein oder zwei Substituenten R^1 substituiert sind, ein 9,9'-substituiertes Fluoren, ein Stilbenyl- oder Tolanylsystem, welches an den freien Positionen 0 bis 2 Substituenten R^1 trägt, oder Kombinationen dieser Systeme;

R^1, R^2 sind wie in Anspruch 1 beschrieben;

n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1 oder 2.

16. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Strukturelemente gemäß Formel (I) aus den Formeln (III) bis (XXXVIII) ausgewählt werden, die substituiert oder unsubstituiert sein können.

17. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Strukturelemente gemäß Formel (II) aus den Formeln (XXXIX) bis (LVIII) ausgewählt werden, die substituiert oder unsubstituiert sein können.

18. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass der Triplett-Emitter Schweratome, also Atome aus dem Periodensystem der Elemente mit einer Ordnungszahl von mehr als 36, enthält.

19. Mischungen gemäß Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass der Triplett-Emitter d- oder f-Übergangsmetalle enthält.

20. Mischungen gemäß Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass Triplett-Emitter Metalle der Gruppe 8 bis 10, insbesondere Ru, Os, Rh, Ir, Pd und/oder Pt, enthält.

21. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass der Triplett-Emitter (VERB2) in die Hauptkette des konjugierten Polymeren (POLY2) eingebaut ist.

22. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass der Triplett-Emitter (VERB2) in die Seitenkette des konjugierten Polymeren (POLY2) eingebaut ist.

23. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass den Mischungen gemäß Anspruch 4 (BLEND1), Anspruch 5 (BLEND2) und Anspruch 6 (BLEND3) noch beliebige weitere Moleküle, die niedermolekular, oligomer, dendrimer oder polymer sein können zugemischt werden.

24. Mischungen gemäß Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass die zusätzlich eingemischten Moleküle den Ladungstransport und/oder die Ladungsinjektion und/oder das Ladungsgleichgewicht verbessern.

25. Mischungen gemäß Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass die zusätzlich eingemischten Moleküle den Singulett-Triplett-Transfer erleichtern.

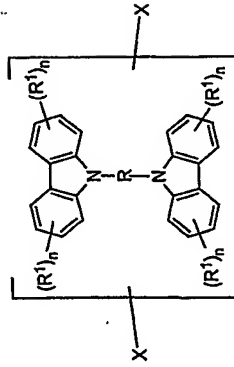
26. Mischungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass der Mischung gemäß Anspruch 4 (BLEND1) zusätzlich

Struktureinheiten gemäß Formel (II) wie in Anspruch 3 definiert zugemischt werden.

27. Mischungen gemäß Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass der Gesamtanteil an Struktureinheiten gemäß Formel (I) und Formel (II) 20 – 99 mol% beträgt.

28. Konjugierte Polymere (POLY4), enthaltend

(A) 1 – 99,5 mol%, bevorzugt 10 – 99 mol%, besonders bevorzugt 20 – 99 mol% Einheiten gemäß Formel (I),



FORMEL (I)

wobei die Symbole X, R, R¹, R² und die Indizes n dieselbe Bedeutung wie in Anspruch 3 definiert haben, und

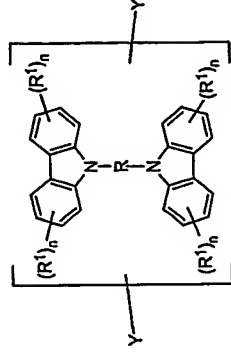
(B) 0,4 – 95 mol%, bevorzugt 0,5 – 80 mol%, besonders bevorzugt 1 – 50 mol%, insbesondere 2 – 25 mol%, eines oder mehrerer Triplett-Emitter, vorzugsweise in Form eines oder mehrere organischer oder metallorganischer Struktureinheiten (VERB2).

29. Mischungen aus mindestens einem konjugierten Polymer gemäß Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass dem konjugierten Polymer (POLY4) noch beliebige weitere Moleküle, die niedermolekular, oligomer, dendrimer oder polymer sein können zugemischt werden.

30. Mischungen gemäß Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass die zusätzlich eingemischten Moleküle den Ladungstransport und/oder die Ladungsinjektion und/oder das Ladungsgleichgewicht verbessern.

31. Mischungen gemäß Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass die zusätzlich eingemischten Moleküle den Singulett-Triplett-Transfer erleichtern.

32. Verbindungen gemäß Formel (LIX),



FORMEL (LIX)

dadurch gekennzeichnet, dass die beiden funktionellen Gruppen Y, gleich oder verschieden, unter Bedingungen der C,C- bzw. C,N-Verknüpfungen copolymerisieren und die Symbole R, R¹, R² und die Indizes n dieselbe Bedeutung wie in Anspruch 3 unter Formel (I) haben.

33. Verbindungen gemäß Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, dass Y ausgesucht ist aus den Gruppen Cl, Br, I, O-Tosylat, O-Triflat, B(OH)₂, B(OR²)₂, Sn(R³)₃ und NHR² wobei R² dieselbe Bedeutung wie in Anspruch 3 unter Formel (I) hat.

34. Verbindungen gemäß Anspruch 32 und/oder 33, dadurch gekennzeichnet, dass die C,C- bzw. C,N-Verknüpfungen ausgewählt sind aus den Gruppen der SUZUKI-Kupplung, der YAMAMOTO-Kupplung, der STILLE-Kupplung und der HARTWIG-BUCHWALD-Kupplung.

35. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 32 bis 34, dadurch gekennzeichnet, dass die monomeren Verbindungen gemäß Formel (LIX) im Polymer zu Struktureinheiten gemäß Formel (III) bis (XXXVIII) führen.

5 36. Verwendung einer Mischung oder eines Polymers gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 31 in organischen Leuchtdioden (OLED), organischen Solarzellen (O-SCs), organischen Laserdioden (O-Laser) oder in der nicht-linearen Optik, aber insbesondere als Elektrolumineszenzmaterial.

10 37. Elektronisches Bauteil, insbesondere eine organische Leuchtdiode, welches eine oder mehrere aktive Schichten umfasst, wobei mindestens eine dieser aktiven Schichten ein oder mehrere Mischungen oder Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 31 enthält.

Zusammenfassung:

Neue Materialien für die Elektrolumineszenz

5 Die vorliegende Erfindung betrifft Mischungen und konjugierte Polymere, die spezielle überbrückte Carbazol-Struktureinheiten und Struktureinheiten, die aus dem Triplett-Zustand Licht emittieren, enthalten. Die erfindungsgemäßen Materialien zeigen verbesserte Effizienzen und reduzierte Betriebsspannungen und sind daher für den Einsatz in organischen Leuchtdioden besser geeignet als Vergleichsmaterialien, die diese Einheiten nicht enthalten.

10

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.